

des 7-Ringes liegen die beiden an den Schwefel gebundenen O-Atome sehr unsymmetrisch zur Bezugsebene.

Die Atomabstände und Bindungswinkel der beiden Moleküle sind in den Tabellen 11 und 12 einander gegenübergestellt. Es sind nur die Bindungswinkel aufgeführt, soweit sie als Ergänzung der im Text angegebenen Winkel zur Beschreibung der Molekülstruktur notwendig sind.

### Diskussion

Die Strukturanalyse der drei heterozyklischen Schwefelverbindungen zeigt, dass die Komplanarität zwischen Benzolring und anneliertem Ringsystem mit zunehmender Grösse der ankondensierten Ringe immer stärker gestört ist. Der 5-Ring ist mit einer maximalen Abweichung von  $17,8^\circ$  in bezug auf die Ebene durch den Benzolkern nur wenig, die 6-Ringe mit  $43,4^\circ$  bzw.  $48,4^\circ$  stärker und die 7-Ringe mit  $108^\circ$  bzw.  $114^\circ$  sehr stark aufgebogen. Die Ketogruppe steht beim 5- und 6-Ring-Derivat nur wenig, beim 7-Ring-Derivat aber stark aus der Ebene durch den Benzolring heraus. Die unsymmetrische Lage der an den Schwefel gebundenen Sauerstoffatome gegenüber der Benzolringebene nimmt

vom 5-Ring zum 7-Ring-Derivat mit wachsender Aufbiegung der ankondensierten Ringe zu. Der Winkel der Sulfonylgruppe O-S-O ist beim 7-Ring auffallend grösser als beim 5- und 6-Ring. Die Ebenen durch die Methylgruppen beim 5- und 6-Ring-Derivat stehen nahezu senkrecht auf der Ebene durch den Benzolkern.

### Literatur

- AMANN, W. (1967). Dissertation, TH München.  
 AMANN, W. & KRESZE, G. (1970). *Tetrahedron Letters*, XIV. Mitteilung, im Druck.  
 DEHLER, J., GIOVANELLI, H., AMANN, W. & SCHNEIDER, W. (1967). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **71**, 655.  
 HECHTFISCHER, S. (1969). Dissertation, TH München.  
 HOPPE, W. (1962). *Z. Kristallogr.* **117**, 4.  
 HOPPE, W. (1967). *Z. Kristallogr.* **61**, 1076.  
 HOPPE, W. *et al.* (1969). Summer School Ottawa, Progr. Rep. im Druck.  
 HUBER, R. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 353.  
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1963). *Acta Cryst.* **16**, A4.  
 KRESZE, G. & AMANN, W. (1968). *Spectrochim. Acta*, **24A**, 1283.  
 ZECHMEISTER, K. (1969). Dissertation, TH München.

*Acta Cryst.* (1971). **B27**, 932

## Structure Cristalline du Chlorhydrate de Tétraméthyl-2,2,6,6-pipéridone-4

PAR BERNARD REES ET RAYMOND WEISS

*Laboratoire de Cristalchimie, Institut de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg,\* France*

(Reçu le 9 juillet 1970)

2,2,6,6-Tétraméthyl-4-piperidone (TMP) hydrochloride crystallizes in the monoclinic system (*C*<sub>2</sub>/*c* group) with two (TMPH<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) groups in the asymmetric unit. Sterical interaction between axial methyl groups causes a deformation of the whole TMP molecule, especially of certain dihedral and valency angles. The methyl hydrogen atoms are in nearly staggered positions. Hydrogen bonding groups 4 TMPH<sup>+</sup> and 4 Cl<sup>-</sup> ions around the twofold axes. Channels run through the crystal in the *b* direction, and are partially occupied by water molecules.

### Introduction. L'effet réflexe

En étudiant la tétraméthyl-3,3,5,5-cyclohexanone et une série de composés analogues par des méthodes chimiques et physico-chimiques, Waegell & Ourisson ont mis en évidence un effet conformationnel baptisé par eux 'effet réflexe' (Sandris & Ourisson, 1958; Waegell & Ourisson, 1963; Waegell, Pouzet & Ourisson, 1963; Waegell, 1964). Cet effet consiste en 'une réflexion des contraintes diaxiales d'un côté à l'autre du cycle': les substituants méthyles axiaux en C(3) et C(5) (voir Fig. 1) de la tétraméthyl-cyclohexanone, soumis à une forte interaction stérique, sont responsables d'une déformation de l'ensemble du cycle, qui se manifeste par un 'pincement' des liaisons axiales

situées de l'autre côté de la molécule, en C(2) et C(6), et par une déformation des angles de valence.

Goaman & Grant (1964) ont déterminé par diffraction des rayons X la structure cristalline de la bromo-2 et de la dibromo-2,6-tétraméthyl-3,3,5,5-cyclohexanone. Ils ont observé entre les atomes de carbone des groupements méthyles axiaux une distance de 3,30 Å dans le premier composé et de 3,37 Å dans le second, alors qu'en l'absence de déformation du cycle, cette distance serait de 2,43 Å. A l'intérieur du cycle, les principales déformations concernent l'angle en C(4) (120 et 121°) et l'angle en C(1) (108 et 111°). La précision des résultats était malheureusement faible (écart-type moyen de 0,04 Å sur les longueurs C-C et de 2° sur les angles ∠C-C-C).

Il faut également mentionner l'étude structurale du radical nitroxyde tétraméthyl-2,2,6,6-piperidinol-4

\* Equipe de recherche associée au C.N.R.S.

oxyde-1 par Lajzėrowicz-Bonneteau (1968). En ce qui concerne les distortions du cycle, les conclusions sont qualitativement les męmes que celles des ętudes de Goaman & Grant. Du fait de la nature particulięre de ce composę, les ręsultats sont peu pręcis.

Dans le but de pręciser la gęomętrie molęculaire de ces composęs ę forte interaction stęrique, nous avons effectuę l'ętude de la structure cristalline du chlorhydrate de tętramęthyl-2,2,6,6-pipęridone-4, ou chlorhydrate de triacętonamine.

### Notations

Nous dęsignerons par TMP la tętramęthyl-2,2,6,6-pipęridone-4, pręsente ici sous la forme de l'ion positif  $\text{TMPH}^+$ . La numęrotation des atomes de carbone du cycle est celle de la Fig. 1. L'atome de carbone d'un groupement męthyle porte le męme numęro que l'atome du cycle auquel il est lię, avec en plus un indice  $e$  ou  $a$ , suivant que sa position est ęquatoriale ou axiale par rapport au cycle. Ainsi,  $\text{C}(2a)$  est l'atome de carbone du groupement męthyle axial lię ę  $\text{C}(2)$ . S'il est nęcessaire de distinguer les deux molęcules de l'unitę asymętrique (voir plus loin), les noms des atomes de la deuxięme seront affectęs du signe '.

### Partie expęri mentale

#### Donnęes cristallographiques

Les cristaux ętudięs appartiennent au systęme monoclinique. Ils se pręsentent sous forme de prismes incolores, bien formęs, d'axe  $b$ . Les paramętres de la maille cristalline ont ętę dęterminęs ę partir de ręflexions d'indices ęlevęs observęs sur des clichęs de Weissenberg, ę  $18^\circ\text{C}$ ; le rayonnement utilisę ętait  $\text{Cu K}\alpha_1$  ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ). La densitę  $D_m$  a ętę mesuręe par pycnomętrie dans l'eau. Les ręsultats sont les suivants:

$[\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NO}]^+\text{Cl}^-$

$M = 191,702$

$a = 29,86 \pm 0,02$ ;  $b = 7,69 \pm 0,01$ ;  $c = 24,71 \pm 0,02 \text{ \AA}$

$\beta = 127,70 \pm 0,05^\circ$

$V = 4489 \pm 15 \text{ \AA}^3$

$D_m = 1,13 \pm 0,03 \text{ g.cm}^{-3}$ ;  $Z = 16$ ;  $D_c = 1,134 \text{ g.cm}^{-3}$

Conditions de ręflexion:  $hkl: h+k=2n$

$h0l: l=2n$

Groupe spatial:  $C2/c$  ou  $Cc$

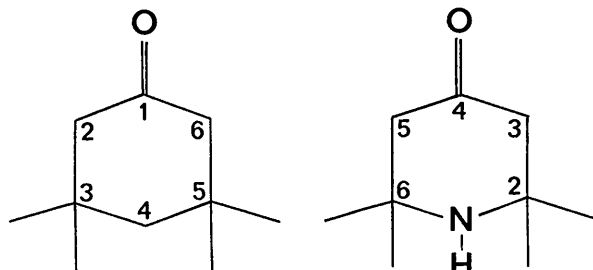


Fig. 1. Numęrotation des atomes dans la tętramęthyl-3,3,5,5-cyclohexanone et dans la tętramęthyl-2,2,6,6-pipęridone-4.

L'analyse de la fonction de Patterson a montrę que le groupe spatial ętait  $C2/c$ . Le nombre de positions ęquivalentes dans ce groupe ętant de 8, il y a 2 molęcules indępendantes dans l'unitę asymętrique.

#### Enregistrement des intensitęs diffractęes

Le cristal utilisę pour l'enregistrement ętait un prisme de dimensions  $0,35 \times 0,42 \times 0,80 \text{ mm}$ . Les effets de l'absorption ont ętę nęgligęs ( $\mu_{\text{MoK}\alpha} = 2,67 \text{ cm}^{-1}$ ).

Les mesures ont ętę faites sur diffractomętre ę monocristal PAILRED ę  $18^\circ\text{C}$ . Le rayonnement utilisę ętait  $\text{Mo K}\alpha$  ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ). Le plan ręflecteur (111) d'une lame de silicium a ętę utilisęe comme monochromateur. La vitesse de balayage ętait de  $2,5^\circ.\text{min}^{-1}$ . L'intensitę du fond continu a ętę mesuręe avant et apręs la mesure de chaque ręflexion. 4397 ręflexions ont ętę mesuręes. 1713 d'entres elles ont ętę utilisęes pour la dętermination de la structure, ę savoir celles pour lesquelles l'ęcart-type relatif de comptage, calculę suivant la loi de Poisson, ętait infęrieur ę 0,5. D'autre part, ę la fin de la dętermination de la structure, les trois ręflexions pour lesquelles  $\sin \theta/\lambda$  ętait infęrieur ę 0,10 ( $-2\ 0\ 4$ ;  $-4\ 0\ 4$  et  $4\ 0\ 0$ ), qui ętaient fortement affectęes de l'extinction, ont ętę ęcartęes du calcul.

#### Dętermination de la structure

Les calculs ont ętę effectuęs sur ordinateur IBM 360/65.

Les facteurs de diffusion des atomes neutres, tabulęs par Moore (1963), ont ętę utilisęs pour les calculs des facteurs de structure. Les effets de la dispersion anormale ont ętę corrigęs pour le chlore.

Apręs les corrections habituelles de Lorenz et de polarisation, la fonction de Patterson a ętę calculęe dans des plans perpendiculaires ę l'axe  $b$ . Les pics les plus importants ont permis de localiser les atomes de chlore (facteur ręsiduel:  $R = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o| = 0,51$ ). La męthode de l'atome lourd a ętę utilisęe pour situer les autres atomes. Sur la premięre fonction densitę ęlectronique calculęe les pics correspondant ę 16 atomes de l'unitę asymętrique ont ętę repęręs ( $R = 0,33$ ) et sur la deuxięme les pics correspondant aux 8 atomes restants ont pu ętre identifięs sans ambiguętę ( $R = 0,26$ ).

L'affinement par moindres carręs a ętę effectuę au moyen du programme SFLS5 de Prewitt (1966). La pondęration utilisęe ętait  $w = 1/\sigma^2(F) = 4I/\sigma^2(I)$ , oų  $\sigma(I)$  ętait calculę selon Corfield, Doedens & Ibers (1967):

$$\sigma(I) = \{CT + 0,25(t_c/t_b)^2 (B_1 + B_2) + (pI)^2\}^{1/2},$$

oų  $CT$  est la mesure (nombre d'impulsions) du pic de diffraction, effectuęe pendant le temps  $t_c$ ,  $B_1$  et  $B_2$  les deux mesures de fond continu, effectuęe chacune pendant le temps  $t_b$ .  $I$  est l'intensitę nette:  $I = CT - 0,5(t_c/t_b)(B_1 + B_2)$ . Le facteur  $p$  a ętę ajustę au cours de l'affinement de faęon ę assurer une distribution homogęne des ręsidus  $w(F_o - F_c)^2$ ; la valeur finalement retenue ętait 0,09. Les paramętres affinęs au cours de



Table 2 (suite)

Table with multiple columns and rows of numerical data, likely representing atomic coordinates or structure factors.

Tableau 3. Coordonnées relatives des atomes lourds

Table listing relative coordinates for heavy atoms, with columns for atom name, x, y, and z coordinates.

Tableau 4. Facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes lourds

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)]

Table listing anisotropic temperature factors for heavy atoms, with columns for atom name and six beta coefficients.

Tableau 5. Atomes d'hydrogène.

Table listing hydrogen atoms with columns for atom name, x, y, z coordinates, B (A^2), P\_H (eA^-3), and A-H (A).

Les facteurs de structure observés et calculés sont donnés dans le Tableau 2.

Les coordonnées et facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes lourds sont donnés dans les Tableaux 3 et 4. Les coordonnées des atomes d'hydrogène et les longueurs des liaisons dans lesquelles ces atomes sont engagés sont données dans le Tableau 5.

### Description de la structure

#### Analyse de l'agitation thermique

La comparaison des déplacements quadratiques moyens  $U_o$ , dans les directions principales de vibration des atomes, avec leurs écarts-types estimés  $\sigma(U_o)$ , montre que l'agitation thermique est significativement anisotrope dans les deux molécules. Nous avons essayé d'analyser cette agitation dans l'hypothèse où les deux molécules se comporteraient comme des corps rigides (Schoemaker & Trueblood, 1968). Les résultats sont résumés dans le Tableau 6.  $U_c$  représentant les éléments des tenseurs d'agitation atomiques recalculés à partir des tenseurs d'agitation moléculaire, sur les 66 termes  $|U_o - U_c|$  relatifs à chaque molécule, seuls 4 pour la molécule  $M$  et 2 pour la molécule  $M'$  dépassent la valeur de  $\sigma(U_o)$ , en restant toujours inférieurs à  $2\sigma(U_o)$ . On peut donc admettre que l'hypothèse de rigidité est acceptable.

Dans les deux molécules, les mouvements de translation (T) et de rotation (L) sont faiblement anisotropes.

Les dimensions de chaque molécule ont été corrigées de l'effet des vibrations thermiques, suivant la méthode de Schomaker & Trueblood. Les corrections de longueurs de liaison sont comprises entre 0,007 et 0,010 Å pour la molécule  $M$  et entre 0,008 et 0,011 Å pour la molécule  $M'$ . Les coordonnées cartésiennes corrigées de chaque molécule, dans le système de ses axes d'inertie, sont données dans le Tableau 7.

#### Symétrie et comparaison entre les deux molécules de l'unité asymétrique

Soient  $x_i$  les coordonnées d'espace des atomes lourds (O, N, C) de la molécule  $M$ ,  $x'_i$  celles de la molécule  $M'$ . Les ensembles  $x_i$  et  $x'_i$  sont supposés statistiquement indépendants. Pour comparer la géométrie des deux molécules, nous avons déterminé les composantes d'une rotation et d'une translation appliquées à la molécule  $M'$ , qui transforment les coordonnées  $x'_i$  en  $x_i$  de façon à minimiser l'expression :

$$\chi^2 = \sum \frac{(x_i - x'_i)^2}{\sigma^2(x_i) + \sigma^2(x'_i)}$$

Tableau 6. Agitation thermique (molécule rigide)

Molécule  $M$   $\langle(U_o - U_c)^2\rangle^{1/2} = 0,0044 \text{ \AA}^2$   $\langle\sigma^2(U_o)\rangle^{1/2} = 0,0081 \text{ \AA}^2$

Tenseur T réduit (axes non concourants)					Tenseur L				
	Amplitude r.m.s.	Cosinus directeurs ( $\times 10^3$ )				Amplitude r.m.s.	Cosinus directeurs ( $\times 10^3$ )		
$T_1$	0,17 Å	-343	868	359	$L_1$	4,7°	-341	537	-772
$T_2$	0,17	-685	30	-727	$L_2$	4,7	298	-717	-631
$T_3$	0,13	-642	-495	585	$L_3$	3,2	-892	-445	85

Mouvement hélicoïdal				
	Direction	D	Pas (Å.rad) <sup>-1</sup>	TH
	$L_1$	0,07 Å	-0,02	-0,001 Å
	$L_2$	0,29	0,22	0,018
	$L_3$	-0,26	-0,42	-0,023

Molécule  $M'$   $\langle(U_o - U_c)^2\rangle^{1/2} = 0,0048 \text{ \AA}^2$   $\langle\sigma^2(U_o)\rangle^{1/2} = 0,0085 \text{ \AA}^2$

Tenseur T réduit (axes non concourants)					Tenseur L				
	Amplitude r.m.s.	Cosinus directeur ( $\times 10^3$ )				Amplitude r.m.s.	Cosinus directeurs ( $\times 10^3$ )		
$T_1$	0,17 Å	306	-890	-337	$L_1$	5,2°	630	-94	-771
$T_2$	0,17	-106	320	-941	$L_2$	4,6	265	959	100
$T_3$	0,14	946	324	4	$L_3$	3,8	730	-268	629

Mouvement hélicoïdal				
	Direction	D	Pas (Å.rad) <sup>-1</sup>	TH
	$L_1$	-0,26 Å	0,11	0,010 Å
	$L_2$	-0,45	-0,08	-0,007
	$L_3$	-0,12	-0,07	-0,005

T: mouvement de translation; L: mouvement de rotation  
D: distance entre les axes non concourants  
TH: translation hélicoïdale

Les cosinus directeurs se rapportent aux axes d'inertie (moments d'inertie en ordre décroissant).

Tableau 7. Coordonnées cartésiennes des deux molécules de TMP (en ångströms multipliés par  $10^3$ ) dans le système de leurs axes d'inertie, après correction des effets d'agitation thermique moléculaire

Moment d'inertie (Å <sup>2</sup> .g.mole <sup>-1</sup> )	Molécule <i>M</i>			Molécule <i>M'</i>		
	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
O	518,7	357,2	318,7	518,9	355,9	319,2
N	-193	-2607	-50	-189	-2618	97
C(2)	266	1291	23	250	1305	-39
C(3)	-14	611	-1322	-17	552	-1338
C(4)	682	-763	-1259	638	-827	-1235
C(5)	321	-1522	-32	339	-1518	51
C(6)	679	-802	1238	725	-712	1266
C(6e)	-1	574	1318	22	621	1303
C(6a)	638	1427	2426	601	1568	2346
C(2e)	-1493	439	1617	-1502	451	1566
C(2a)	657	1508	-2363	664	1384	-2450
C(2a)	-1522	495	-1583	-1510	444	-1593

Tableau 8. Tests de comparaison entre les deux molécules de TMP et d'existence d'un plan de symétrie

	Degrés de liberté	$\chi_0^2$	$P(\chi^2 \geq \chi_0^2)$
Comparaison <i>M-M'</i>	27	91	< 0,01
Plan de symétrie <i>M</i>	12	17	$\approx 0,2$
Plan de symétrie <i>M'</i>	12	140	< 0,01
Comparaison <i>M<sub>m</sub>-M<sub>m'</sub></i>	15	17	$\approx 0,3$

$P(\chi^2 \geq \chi_0^2)$  est la probabilité pour qu'une variable statistique  $\chi^2$  soit au moins égale à la valeur calculée  $\chi_0^2$ .

$M_m$  (ou  $M_{m'}$ ) est la 'moyenne' entre la molécule *M* (ou *M'*) et son énantiomorphe.

où la somme est faite sur les trois coordonnées d'espace de tous les atomes lourds (Rees, 1969). Un test en  $\chi^2$  permet de décider si les molécules sont significativement différentes. Un seuil de probabilité de 0,01 a été retenu pour ce test. Le Tableau 8 montre qu'à ce seuil les molécules *M* et *M'* de l'unité asymétrique sont significativement différentes.

Cette méthode de comparaison peut être étendue à la mise en évidence d'un plan de symétrie. Il suffit de faire porter la comparaison sur l'une des molécules (*M* ou *M'*) et son énantiomorphe. Dans ce cas, il faut reformuler  $\chi_0^2$ . On voit dans le Tableau 8 que la molécule *M* n'est pas significativement différente de son énantiomorphe, mais qu'il n'en est pas de même de la molécule *M'* qui n'admet donc pas de plan de symétrie dans le cristal. Cette déformation de la molécule *M'* est attribuable à la dissymétrie des interactions avec les groupements entourant la molécule dans le cristal.

À la suite de ce test, les coordonnées moyennes  $(x_i + x_i')/2$  permettent de définir une géométrie moléculaire plus précise et moins dépendante des interactions dans le cristal, donc plus proche de celle de la molécule libre. Cette définition n'est valable que si les coordonnées  $x_i$  et  $x_i'$  ne sont pas très différentes, condition qui dans le cas présent est toujours réalisée. On définit ainsi les molécules symétriques  $M_m$ , 'moyenne' entre *M* et son énantiomorphe et  $M_{m'}$ , 'moyenne' entre *M'* et son énantiomorphe. Un test de comparaison entre les molécules  $M_m$  et  $M_{m'}$  montre que ces molécules ne sont pas significativement différentes et permet de calculer les coordonnées d'une molécule 'moyenne' de TMPH<sup>+</sup>.

Les coordonnées utilisées dans ces tests et moyennes sont celles du Tableau 7, donc corrigées de l'agitation thermique moléculaire.

#### Géométrie de la molécule TMPH<sup>+</sup>

Les longueurs de liaison et les angles de valence dans les deux molécules sont reportés dans le Tableau 9. Les longueurs et les angles dans la molécule TMPH<sup>+</sup> moyenne sont indiqués sur la Fig. 2.

Tableau 9. Longueurs de liaison et angles de valence observés dans les deux molécules de l'unité asymétrique

Les valeurs ne sont pas corrigées des effets de l'agitation thermique moléculaire.

Liaison	Molécule <i>M</i>	Molécule <i>M'</i>
O—C(4)	1,201 (14) Å	1,221 (9) Å
N—C(2)	1,533 (8)	1,526 (10)
N—C(6)	1,504 (11)	1,523 (10)
C(2)—C(3)	1,542 (10)	1,530 (13)
C(6)—C(5)	1,537 (9)	1,508 (14)
C(3)—C(4)	1,486 (15)	1,490 (14)
C(5)—C(4)	1,503 (10)	1,508 (13)
C(2)—C(2e)	1,530 (16)	1,546 (13)
C(6)—C(6e)	1,537 (10)	1,523 (9)
C(2)—C(2a)	1,535 (13)	1,519 (12)
C(6)—C(6a)	1,528 (15)	1,556 (15)
C(2a)—C(6a)	3,200 (13)	3,159 (14)
Angle	Molécule <i>M</i>	Molécule <i>M'</i>
C(3)—C(4)—O	123,5 (8)°	122,5 (9)°
C(5)—C(4)—O	123,2 (8)	124,2 (9)
C(3)—C(4)—C(5)	113,3 (7)	113,3 (8)
C(6)—N—C(2)	120,8 (6)	120,2 (6)
N—C(2)—C(3)	106,1 (6)	108,2 (6)
N—C(6)—C(5)	107,7 (6)	107,8 (7)
C(2)—C(3)—C(4)	112,3 (7)	113,0 (8)
C(6)—C(5)—C(4)	111,6 (7)	111,9 (8)

Tableau 9 (suite)

Angle	Molécule <i>M</i>	Molécule <i>M'</i>
N—C(2)—C(2 <i>e</i> )	104,9 (6)	105,6 (6)
N—C(6)—C(6 <i>e</i> )	106,4 (6)	105,5 (6)
N—C(2)—C(2 <i>a</i> )	111,3 (7)	110,5 (6)
N—C(6)—C(6 <i>a</i> )	112,6 (7)	110,2 (7)
C(3)—C(2)—C(2 <i>e</i> )	110,6 (7)	110,2 (7)
C(5)—C(6)—C(6 <i>e</i> )	110,5 (7)	112,9 (7)
C(3)—C(2)—C(2 <i>a</i> )	112,5 (7)	111,6 (7)
C(5)—C(6)—C(6 <i>a</i> )	111,3 (7)	111,4 (7)
C(2 <i>e</i> )—C(2)—C(2 <i>a</i> )	111,1 (7)	110,5 (7)
C(6 <i>e</i> )—C(6)—C(6 <i>a</i> )	108,3 (7)	108,9 (7)

On remarque d'abord la distance entre les atomes C(2*a*) et C(6*a*). Cette distance (3,196 Å) est très supérieure à celle qu'on observerait si la géométrie du cycle était identique à celle de l'ion piperidonium non substitué: environ 2,4 Å (Goaman & Grant, 1963). Cet écartement des groupements méthyles axiaux est obtenu par une double torsion de la molécule autour des liaisons C(2)—C(3) et C(5)—C(6). Cette torsion devient manifeste si on calcule les angles dièdres entre les plans en zone autour de C(2)—C(3): l'angle dièdre N—C(2)—C(3)—C(4) n'est que de 50,1°, alors que l'angle C(2*a*)—C(2)—C(3)—C(4) vaut 72,0° (convention de signes de Klyne & Prelog, 1960). En ce qui concerne les angles du cycle, les plus affectés par la distorsion de la molécule sont: C(6)—N—C(2): 120,5° au lieu de l'angle tétraédrique attendu, et C(3)—C(4)—C(5): 113,3° au lieu de 117 à 118° pour un angle C—C(O)—C. Les longueurs de liaison ne semblent pas significativement affectées.

On observe donc que dans TMPH<sup>+</sup>, comme dans les dérivés bromés de la tétraméthyl-3,3,5,5-cyclohexanone (Goaman & Grant, 1964) et dans le radical nitroxyde tétraméthyl-2,2,6,6-piperidinol-4 oxyde-1 (Lajzéro-wicz-Bonneteau, 1968), les déformations du cycle se traduisent essentiellement, au niveau des angles de valence, par un pincement de l'angle en C(4) et une augmentation de l'angle en N. Ce phénomène avait également été prévu par Waegell, Pouzet & Ourisson (1963) dans leur étude géométrique de la tétraméthyl-3,3,5,5-cyclohexanone (dont la géométrie est peu différente de celle de TMPH<sup>+</sup>): pour une distance de 3,4 Å entre les groupements méthyles axiaux, Waegell, Pouzet & Ourisson prévoiaient un angle en C(1) (carbone du groupement carbonyle) de 112° 46' et un angle en C(4) de 116°, ainsi qu'un angle dièdre C(1)—C(2)—C(3)—C(4) de 46°. Par contre, contrairement à leurs conclusions, nous observons dans TMPH<sup>+</sup> que l'angle en C(3) est supérieur à l'angle en C(2).

#### Les groupements méthyles

Nous avons déterminé les positions des atomes d'hydrogène des huit groupements méthyles de l'unité asymétrique. Pour chacun de ces groupements, nous avons représenté sur la Fig. 3(a) et 3(b) la section de la fonction densité électronique différence  $\rho_o - \rho_c$  par le plan passant par le centre des trois atomes d'hydrogène,  $\rho_c$  étant calculé sans la contribution de l'hydro-

gène. La forme des pics représentant les atomes d'hydrogène n'est pas essentiellement différente dans les groupements méthyles axiaux et équatoriaux: l'amplitude des mouvements de rotation autour de l'axe C—C(H<sub>3</sub>) ne semble pas plus forte dans les groupements méthyles équatoriaux que dans les axiaux, bien

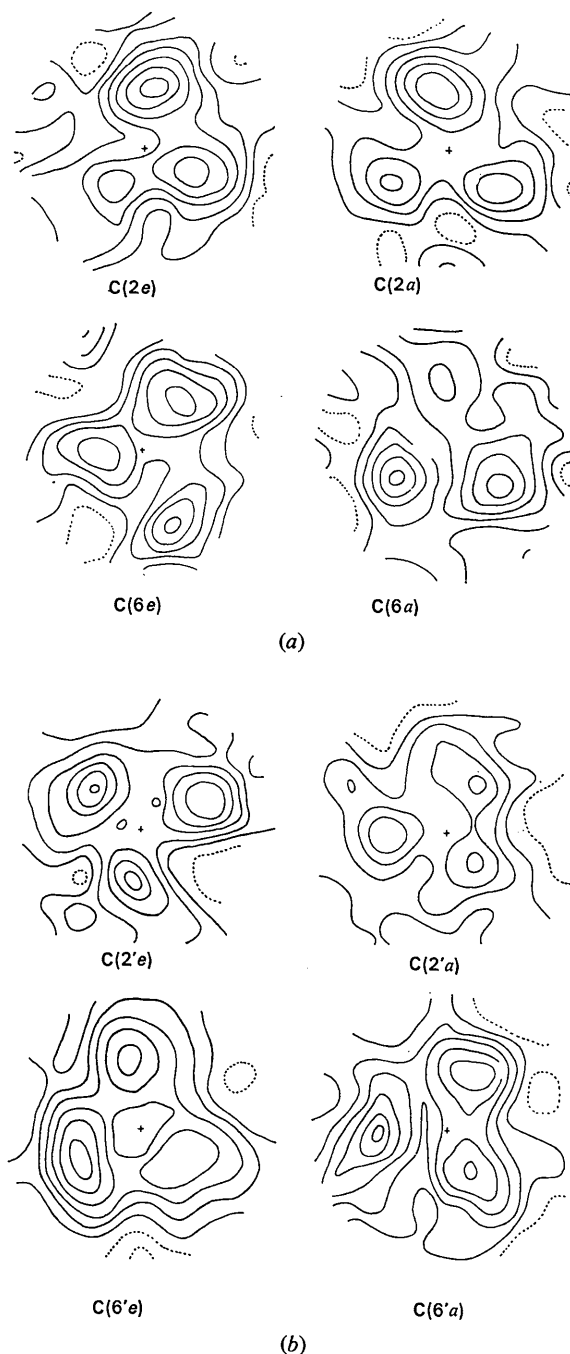


Fig. 3. Sections de la fonction  $\rho_o - \rho_c$  par les plans des atomes d'hydrogène des groupements méthyles. Les courbes iso-électroniques sont tracées de 0,10 en 0,10 e.Å<sup>-3</sup>. + est la projection de l'atome de carbone C(H<sub>3</sub>). (a) molécule *M*, (b) molécule *M'*.

qu'ils soient soumis à une interaction stérique moindre. Tous les groupements méthyles sont pratiquement bloqués dans une position proche de la position décalée par rapport aux trois liaisons greffées sur l'atome de carbone situé en  $\alpha$  de  $\text{CH}_3$ .

Pour préciser ce fait, nous avons calculé les angles dièdres  $\varphi_i = A_i C_\alpha C H_i$ , où  $A_i$  et  $H_i$  sont en position 'trans' par rapport à la liaison  $C_\alpha C$  (Fig. 4 et Tableau

Tableau 10. Position des groupements méthyle (angles en degrés)

$\varphi_1$  est l'angle dièdre  $A_i C_\alpha C H_i$ , où les atomes  $A_i$  et  $H_i$  sont en trans par rapport à la liaison  $C-C$  ( $H_3$ ) et où  $A_i$  représente: N pour  $\varphi_1$ , C(3) ou C(5) pour  $\varphi_2$ , C( $H_3$ ) pour  $\varphi_3$ .  $\theta = 180^\circ - (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)/3$  est l'écart moyen du groupement méthyle par rapport à la position décalée.

Méthyle	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\theta$
C(2e)	183	169	182	-2
C(2a)	173	182	166	-6
C(6e)	179	191	192	+7
C(6a)	190	197	196	+14
C(2'e)	181	186	183	+3
C(2'a)	158	179	176	-9
C(6'e)	195	170	184	+3
C(6'a)	191	191	192	+11

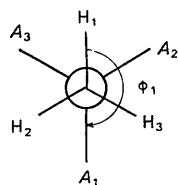


Fig. 4. Groupements méthyles. Projection de Newman.

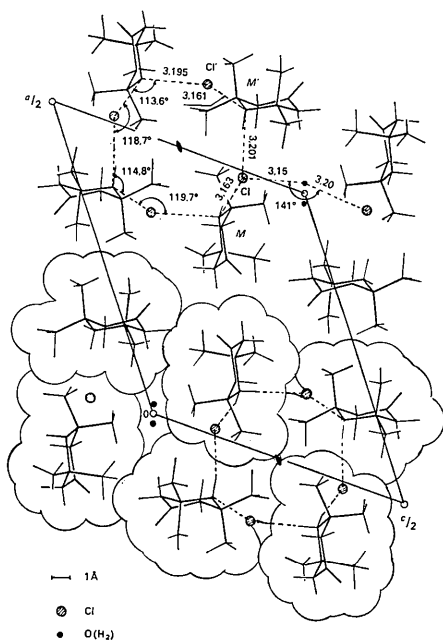


Fig. 5. Projection de la structure cristalline dans la direction  $b$ .

10). Dans la position décalée idéale, ces angles seraient égaux à  $180^\circ$ . La dernière colonne du Tableau donne l'écart angulaire moyen par rapport à la position décalée idéale, soit:  $\theta = 180^\circ - (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)/3$ . On constate qu'en valeur absolue,  $\theta$  est plus élevé pour les groupements méthyles axiaux que pour les groupements équatoriaux. Compte tenu de l'opposition des signes pour des groupements symétriques, la moyenne de  $\theta$  est de  $2^\circ$  pour les groupements équatoriaux et de  $10^\circ$  pour les groupements axiaux. D'autre part, le sens de la rotation par rapport à la position décalée, dans les groupements axiaux, est toujours celui qui diminue les interactions stériques entre atomes d'hydrogène des deux groupements axiaux de la molécule.

Il semble donc, avec les réserves qu'exige l'imprécision de la position déterminée pour les atomes d'hydrogène, que les groupements méthyles équatoriaux sont pratiquement en position décalée, alors que les axiaux sont tournés par rapport à la position décalée d'un angle  $\theta$  environ égal à  $10^\circ$ . Cette position pourrait résulter d'un compromis entre la minimisation des énergies de deux interactions: celle avec les atomes en  $\beta$  de  $\text{CH}_3$ , qui serait minimum dans la position décalée ( $\theta=0$ ) et celle avec l'autre groupement méthyle axial de la molécule, qui serait minimum pour un angle  $\theta$  voisin de  $30^\circ$ .

#### Liaisons hydrogène. Arrangement dans le cristal

L'arrangement dans le cristal est montré sur la Fig. 5. Les liaisons hydrogène  $\text{N-H} \cdots \text{Cl}$  provoquent un enchaînement des ions  $\text{TMPH}^+$  par groupes de quatre, avec quatre ions  $\text{Cl}^-$ , en couronne autour des axes binaires. Un tel groupe  $(\text{TMPH}^+, \text{Cl}^-)_4$  admet presque un axe 4 confondu avec cet axe binaire: en effet une rotation de  $90^\circ$  autour de l'axe  $[\frac{1}{2}, y, \frac{1}{4}]$  suivie d'une inversion autour du point de cote  $-0,260$  de cet axe (déterminé par moindres carrés) amène l'atome Cl à moins de  $0,05 \text{ \AA}$  de  $\text{Cl}'$  et la plupart des atomes de la molécule  $M$  en des positions proches de leurs homologues de  $M'$ , avec un écart variant de  $0,05$  (N) à  $0,27 \text{ \AA}$  (O).

Les atomes  $\text{N-H} \cdots \text{Cl}$  sont pratiquement alignés, comme le montre le Tableau 11, et la distance  $\text{H} \cdots \text{Cl}$  (environ  $2,3 \text{ \AA}$ ) est très inférieure à la somme des rayons de van der Waals ( $2,9 \text{ \AA}$ ). Les principaux angles et distances à l'intérieur du groupe  $(\text{TMPH}^+, \text{Cl}^-)_4$  sont indiqués sur la Fig. 2. Ce dessin montre également, autour des centres de symétrie de la maille, les canaux (qui traversent tout le cristal, puisque la Figure est une projection) dans lesquels viennent se loger les molécules d'eau, suivant une distribution aléatoire.

Tableau 11. Liaisons hydrogène

Atomes considérés	$\angle \text{N-H} \cdots \text{Cl}$	$\text{H} \cdots \text{Cl}$
N, Cl	$166^\circ$	$2,25 \text{ \AA}$
N, Cl'	165	2,28
N', Cl	159	2,27
N', Cl'	172	2,32



Aucune distance entre atomes lourds non liés n'a été trouvée inférieure à la somme des rayons de van der Waals.

Cette étude a été suggérée par M. le Professeur G. Ourisson, qui nous a fourni les cristaux. Qu'il soit remercié pour l'intérêt qu'il a bien voulu manifester pour ce travail.

#### Références

- CORFIELD P. W. R., DOEDENS R. J. & IBERS J. A. (1967). *Inorganic Chem.* **6**, 197.  
 GOAMAN L. C. G. & GRANT D. F. (1963). *Tetrahedron*, **19**, 1531.  
 GOAMAN, L. C. G. & GRANT D. F. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1604.  
 GOLDSTEIN P., SEFF K. & TRUEBLOOD K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778.  
 KLYNE W. & PRELOG V. (1960). *Experientia*, **16**, 521.  
 LAJZÉROWICZ-BONNETEAU J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 196.  
 MOORE F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.  
 PREWITT C. T. (1966). *Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least Square Program, SFLS-5*.  
 REES B. (1969). Thèse, Strasbourg.  
 SANDRIS C. & OURISSON G. (1958). *Bull. Soc. chim. Fr.* p. 1524.  
 SCHOMAKER V. & TRUEBLOOD K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.  
 WAEGELL B. & OURISSON G. (1963). *Bull. Soc. chim. Fr.* p. 495.  
 WAEGELL B., POUZET P. & OURISSON G. (1963). *Bull. Soc. chim. Fr.* p. 1821.  
 WAEGELL B. (1964). *Bull. Soc. chim. Fr.* p. 855.

*Acta Cryst.* (1971). **B27**, 940

## The Crystal and Molecular Structures of *N*-Methylchloroacetamide

BY YASUSHI KOYAMA AND TAKEHIKO SHIMANOUCI

*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan*

AND YOICHI IITAKA

*Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan*

(Received 24 July 1970)

The crystal and molecular structures of *N*-methylchloroacetamide ( $\text{ClCH}_2\text{CONHCH}_3$ ) which are stable at room temperature have been determined. The crystal has a monoclinic space group  $P2_1/n$  and the lattice constants,  $a = 7.55$ ,  $b = 27.26$ ,  $c = 5.11$  Å and  $\beta = 106.1^\circ$ . The asymmetric unit contains two crystallographically independent molecules I and II, in both of which the Cl-C bond takes *cis* conformation with respect to the C-N bond and the angle  $\psi$  defined by Edsall, Flory, Kendrew, Liquori, Némethy, Ramachandran & Scheraga [*J. Mol. Biol.* (1966). **15**, 339] is  $179^\circ$  in molecule I and  $166^\circ$  in molecule II. Molecules I form one kind of layer and molecules II form another, which stack together along the *b* axis. The packing of the molecules in each layer is almost identical. Some close interlayer contacts are found, which may be responsible for the existence of two kinds of molecular conformation.

### Introduction

This is one of a series of studies on the conformation of simple peptide molecules (Koyama & Shimanouchi, 1968; Koyama, Shimanouchi, Sato & Tatsuno, 1971) which provide useful information on the internal rotation potentials about the  $\text{C}^\alpha\text{-C}'$  and  $\text{N-C}^\alpha$  axes adjacent to a peptide group  $\text{-C'ONH-}$ . In the present study, the crystal and molecular structures of the room temperature form of *N*-methylchloroacetamide ( $\text{ClCH}_2\text{-CONHCH}_3$ ) have been analysed in order to determine the stable conformation about the C-C axis.

The molecular conformation of this compound was investigated by Mizushima, Shimanouchi, Ichishima, Miyazawa, Nakagawa & Araki (1956) on the basis of the vibrational spectroscopy and dipole moment

measurements. In the liquid state and in solutions, they found two rotational isomers, the less polar form and the more polar form. They also found two crystalline modifications. One form contains only the less polar form and is stable at room temperatures, and another contains only the more polar form and is stable at higher temperatures. They suggested that the rotational angle  $\psi$  about the C-C axis is near  $150^\circ$  for the less polar form and the Cl-C bond is situated at an intermediate position between *cis* and *gauche* with respect to the C-N bond. They also suggested that the angle  $\psi$  is near  $0^\circ$  for the more polar form and the Cl-C bond is *trans* to the C-N bond. The phase transformation between the two crystalline modifications was studied in detail by Miyazawa (1969) and the transition point was reported to be  $38^\circ\text{C}$ .