

hydrogen bond formed by H(1) with O(3) of a neighboring molecule in DLASP has the largest non-linearity, *i.e.*  $(\text{N}-\text{H}1)\cdots\text{O}(3) = 21.3^\circ$ .

Table 2. *Torsion angles*

|                     | DLASP   | LASP    |
|---------------------|---------|---------|
| O(1)-C(1)-C(2)-N    | +171.3° | +144.8° |
| O(2)-C(1)-C(2)-N    | -7.3°   | -37.8   |
| O(1)-C(1)-C(2)-C(3) | -64.0   | -94.2   |
| O(2)-C(1)-C(2)-C(3) | +117.6  | +83.2   |
| C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | +174.2  | +178.2  |
| C(2)-C(3)-C(4)-O(3) | +3.1    | +131.4  |
| C(2)-C(3)-C(4)-O(4) | -175.8  | -51.3   |
| N-C(2)-C(3)-C(4)    | -61.9   | -61.9   |
| H(1)-N-C(2)-C(1)    | -177    | -173    |
| H(2)-N-C(2)-C(1)    | -59     | -50     |
| H(3)-N-C(2)-C(1)    | +61     | +75     |
| C(3)-C(4)-O(4)-H(7) | +177    | +179    |
| O(3)-C(4)-O(4)-H(7) | -2      | -4      |

Table 3. *Hydrogen bond lengths and angles*

|                    | Code | Distance | Angle                         |
|--------------------|------|----------|-------------------------------|
| N $\cdots$ O(3)    | III  | 2.899 Å  | C(2)-N $\cdots$ O(3) 125.9°   |
| H(1) $\cdots$ O(3) |      | 2.07     | H(1)-N $\cdots$ O(3) 21.3     |
|                    |      |          | N-H(1) $\cdots$ O(3) 149.4    |
| N $\cdots$ O(1)    | IV   | 2.837    | C(2)-N $\cdots$ O(1) 107.8    |
| H(2) $\cdots$ O(1) |      | 1.84     | H(2)-N $\cdots$ O(1) 2.0      |
|                    |      |          | N-H(2) $\cdots$ O(1) 177.0    |
| N $\cdots$ O(1)    | VI   | 2.883    | C(2)-N $\cdots$ O(1) 110.9    |
| H(3) $\cdots$ O(1) |      | 1.95     | H(3)-N $\cdots$ O(1) 5.3      |
|                    |      |          | N-H(3) $\cdots$ O(1) 172.1    |
| O(4) $\cdots$ O(2) | VIII | 2.558    | C(4)-O(4) $\cdots$ O(2) 111.1 |
| H(7) $\cdots$ O(2) |      | 1.60     | H(7)-O(4) $\cdots$ O(2) 2.6   |
|                    |      |          | O(4)-H(7) $\cdots$ O(2) 175.9 |

Symmetry code

|      |                   |                   |                 |
|------|-------------------|-------------------|-----------------|
| III  | $\bar{x}$ ,       | $y$ ,             | $\frac{1}{2}-z$ |
| IV   | $x$ ,             | $\bar{y}$ ,       | $\frac{1}{2}+z$ |
| VI   | $\frac{1}{2}-x$ , | $\frac{1}{2}+y$ , | $\frac{1}{2}-z$ |
| VIII | $\frac{1}{2}+x$ , | $\frac{1}{2}-y$ , | $\frac{1}{2}+z$ |

I thank Professor M. Sundaralingam for access to his facilities and his encouragement. The computing funds were provided by the Research Committee of the University of Wisconsin with funds from the Wisconsin Alumni Research Foundation.

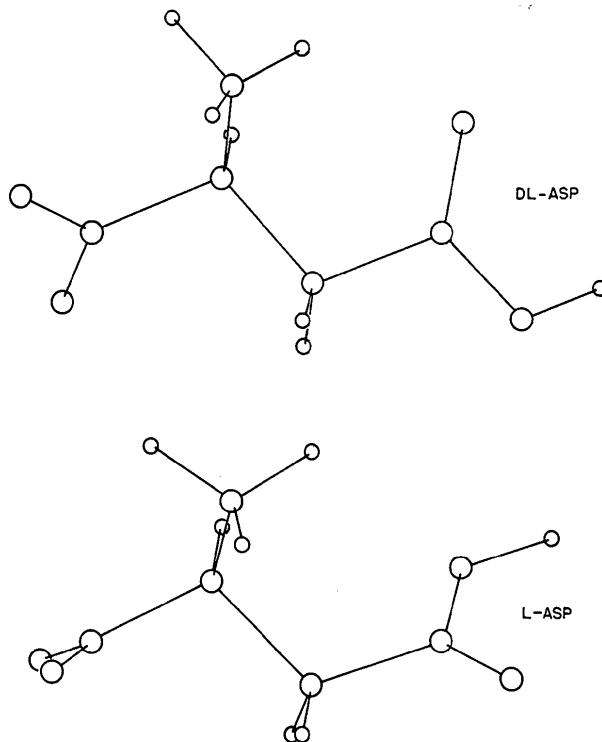


Fig. 2. Projection of the two aspartic acid molecules in the two different crystal structures on the mean plane containing the carbon chain.

## References

- BUSING, W. R., MARTIN, R. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- DERISSEN, J. L., ENDEMAN, H. J. & PEERDEMAN, A. F. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1349-1354.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- RAO, S. T., SRINIVASAN, R. & VALAMBAL, V. (1968). *J. Pure Appl. Phys. (India)*, **6**, 523-530.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. & SIMPSON, W. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 1720

## Structure Cristalline du Nitroxyde 1,5-Diméthyl-8-aza Bicyclo-[3,2,1]octane-3-one-8-oxyle ou 'NDAO'

PAR ANNIE CAPIOMONT

Laboratoire de Spectrométrie Physique, B. P. 53, Centre de Tri, 36041 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 12 février 1973, accepté le 13 mars 1973)

**Abstract.**  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NO}_2$  ('NDAO') is a stable organic radical nitroxide. Space group  $P2_1/c$ ,  $a = 10.05$  (1),  $b = 11.13$  (1),  $c = 14.94$  (1) Å,  $\beta = 146.1$  (1)° and  $Z = 4$ .

**Introduction.** Ce composé (Fig. 1) a été synthétisé au Laboratoire de chimie organique physique du C.E.N.G. (Ronzaud & Rassat, 1970). Des mesures magnétiques

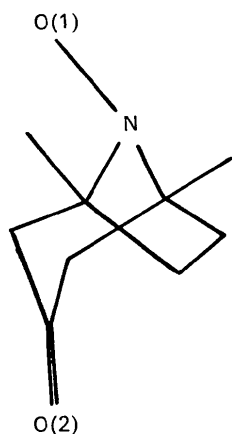


Fig. 1. Molecule de NDAO.

Tableau 1. Coordonnées cristallographiques

|           | x          | y          | z          |
|-----------|------------|------------|------------|
| C(1)      | 0,5017 (7) | 0,3396 (4) | 0,3336 (5) |
| C(2)      | 0,6941 (8) | 0,4382 (4) | 0,4374 (5) |
| C(3)      | 0,9122 (8) | 0,4037 (4) | 0,6108 (5) |
| C(4)      | 0,8715 (7) | 0,3417 (4) | 0,6760 (5) |
| C(5)      | 0,6651 (7) | 0,2509 (3) | 0,5570 (4) |
| C(6)      | 0,7029 (7) | 0,1588 (4) | 0,5042 (5) |
| C(7)      | 0,6029 (7) | 0,2168 (4) | 0,3620 (5) |
| C(8)      | 0,2768 (8) | 0,3766 (5) | 0,1604 (5) |
| C(9)      | 0,6106 (9) | 0,1993 (4) | 0,6178 (6) |
| N         | 0,4566 (5) | 0,3172 (3) | 0,4049 (4) |
| O(1)      | 0,3317 (5) | 0,3879 (3) | 0,3832 (3) |
| O(2)      | 1,1114 (6) | 0,4268 (3) | 0,6948 (4) |
| H(1)-C(2) | 0,616      | 0,523      | 0,421      |
| H(2)-C(2) | 0,742      | 0,456      | 0,393      |
| H(1)-C(4) | 1,038      | 0,295      | 0,790      |
| H(2)-C(4) | 0,835      | 0,409      | 0,709      |
| H(1)-C(6) | 0,893      | 0,139      | 0,602      |
| H(2)-C(6) | 0,600      | 0,076      | 0,460      |
| H(1)-C(7) | 0,753      | 0,231      | 0,397      |
| H(2)-C(7) | 0,161      | 0,254      | 0,049      |
| H(1)-C(8) | 0,300      | 0,383      | 0,100      |
| H(2)-C(8) | 0,213      | 0,466      | 0,149      |
| H(3)-C(8) | 0,130      | 0,313      | 0,092      |
| H(1)-C(9) | 0,458      | 0,133      | 0,525      |
| H(2)-C(9) | 0,761      | 0,148      | 0,730      |
| H(3)-C(9) | 0,546      | 0,269      | 0,630      |

Tableau 2. Longueurs en Å des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique ( $r_1, r_2, r_3$ )

|      | $r_1$     | $r_2$     | $r_3$     |
|------|-----------|-----------|-----------|
| C(1) | 0,222 (6) | 0,233 (6) | 0,254 (5) |
| C(2) | 0,215 (6) | 0,248 (5) | 0,303 (6) |
| C(3) | 0,214 (6) | 0,243 (6) | 0,320 (6) |
| C(4) | 0,230 (7) | 0,233 (8) | 0,298 (6) |
| C(5) | 0,206 (5) | 0,238 (5) | 0,254 (5) |
| C(6) | 0,206 (6) | 0,251 (5) | 0,278 (5) |
| C(7) | 0,220 (6) | 0,259 (5) | 0,281 (8) |
| C(8) | 0,228 (6) | 0,267 (6) | 0,348 (5) |
| C(9) | 0,227 (6) | 0,269 (6) | 0,339 (6) |
| N    | 0,201 (5) | 0,231 (5) | 0,246 (4) |
| O(1) | 0,201 (4) | 0,281 (4) | 0,289 (4) |
| O(2) | 0,230 (4) | 0,301 (5) | 0,406 (5) |

effectuées au C.E.N.G. (Veyret & Blaise, 1973) ont montré une anomalie de la susceptibilité magnétique à 167°K compatible avec un modèle de paires.

Le NDAO a une maille assez proche de celle du bicyclo[3,3,1]nonanone-3-aza-9-oxyle-9 (Capiomont, Chion & Lajzerowicz, 1971) qui, lui, est dimérisé à température ambiante. On pourrait donc penser que les structures des deux composés seraient assez proches et que leur comparaison pourrait éclairer, du point de vue structural, les phénomènes d'appariement.

**Mesures expérimentales et affinement.** 679 réflexions indépendantes non nulles ont été enregistrées sur un goniomètre 4 cercles Siemens à l'Institut Laue Langevin de Grenoble (I. L. L.) (méthode des 5 points, Cu  $K\alpha$ ) (1850 réflexions étaient accessibles avec ce goniomètre). Nous avons dû utiliser deux cristaux différents (température de fusion basse: 42,5°C, corps sublimable, se décomposant facilement).

La structure a été résolue par les méthodes statistiques grâce au programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971), à l'aide des signes de 90 réflexions.

Des sections de Fourier effectuées à partir des signes donnés par la solution la plus probable nous ont fourni un modèle correct. L'affinement par moindres carrés, avec matrice complète, a été effectué avec le programme *ORFLS* (Busing & Levy, 1959).

Nous avons calculé les positions de certains atomes d'hydrogène. Les autres hydrogènes pour lesquels ce calcul ne pouvait se faire, ont été localisés par sections de Fourier différence.

L'affinement final a été fait dans les conditions suivantes:

- 679 réflexions non nulles.
- Paramètres de position et facteurs de température anisotropes variables pour les atomes lourds.
- Paramètres de position et facteurs de température fixes pour les atomes d'hydrogène.

Soit, au total, 109 paramètres variables.

- Loi de pondération déterminée par l'étude de  $(F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}})^2$  en fonction de  $F_{\text{obs}}$  (Cruickshank, 1969).

Les résidus obtenus sont:  $R_{\text{non pondéré}} = 0,045$ ,  $R_{\text{pondéré}} = 0,062$ .

**Discussion.** Les coordonnées atomiques et les longueurs des trois axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique sont données dans les Tableaux 1 et 2. Les écarts standards sont entre parenthèses et portent sur la dernière décimale.\* Les angles et les distances sont reportés sur les Figs. 2 et 3.

Le squelette de la molécule est assez proche de celui trouvé dans le cas de la pseudotropine (Schenk, MacGillavry, Skolnik & Laan, 1967). Les angles des plans

\* La table des facteurs de structure observés et calculés a été déposée à la National Lending Library, Angleterre (Publication Supplémentaire No SUP 30092) et peut être obtenue à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

moyens passant par C(1), C(2), C(5) puis par C(1), C(5), C(6), C(7) avec le plan C(1), C(5), N sont respectivement 113,5 et 135,1°. L'angle du plan C(2) C(3), C(4) avec le plan moyen passant par C(1), C(2), C(4) et C(5) est de 143,3°. L'angle de liaison N–O° avec le plan C(1) C(5) N est de 24,9°. Cet angle est à comparer avec ceux trouvés pour d'autres radicaux nitroxydes (Capiomont, 1972). Il est moins grand que celui de 30,5° trouvé pour le bicyclo[3,3,1]nonanone-3-aza-9 oxyle-9 (Capiomont *et al.*, 1971). Comme dans le cas du bicyclo 3,3,1, et contrairement à la pseudotropine la liaison N–O° est inclinée du côté du cycle contenant la liaison C=O. Ceci avait été prévu par des calculs de conformation effectués au C.E.N.G. (Rassat & Ronzaud, 1971).

La molécule possède un plan de symétrie (comptenu des marges d'erreur): le plan O(2), C(3), N, O(1). Les distances de ces atomes au plan moyen de symétrie sont respectivement 0,005, 0,002, 0,002 et 0,001 Å. Les groupements N–O° les plus proches se déduisent par le centre de symétrie ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ).

La conformation autour de ce centre est décrite Fig. 4. Les plans miroir de deux molécules se correspondant par ce centre de symétrie, sont distants de 1,48 Å.

Ces différents résultats sont à rapprocher de ceux trouvés pour le bicyclo[3,3,1]nonanone-3-aza 9 oxyle-9 (où les plans de symétrie sont confondus et où la figure autour du centre est un rectangle de côté 1,289 et 2,278 Å).

Nous comptons poursuivre avec la structure du NDAO en dessous de la température de l'anomalie de susceptibilité magnétique évoquée plus haut.

Nous remercions Mme Lajzérovicz avec qui nous avons eu de fructueuses conversations et M Michel

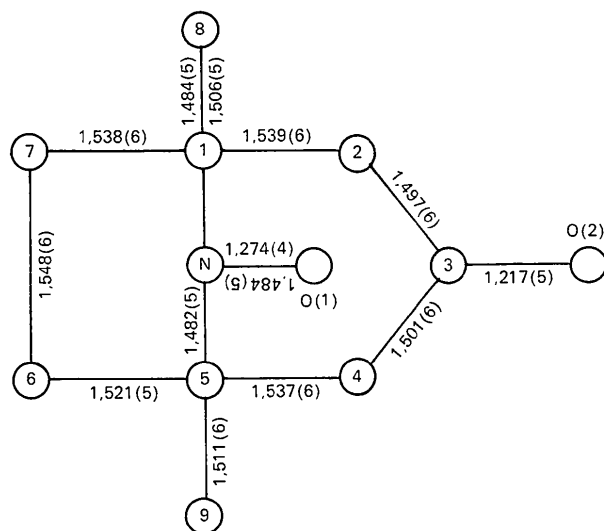


Fig. 2. Distances interatomiques (en Å) (les écarts standards entre parenthèses portent sur la dernière décimale).

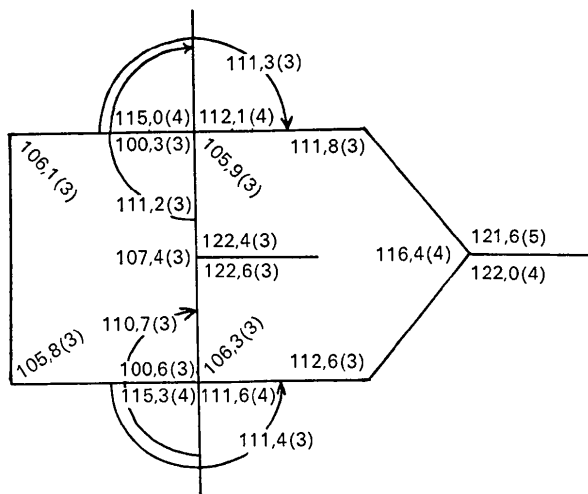


Fig. 3. Angles(°).

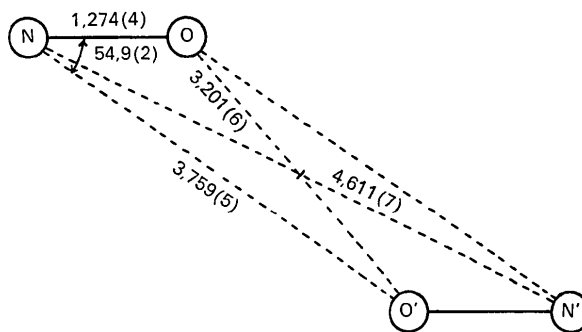


Fig. 4. Conformation des deux groupements N–O° autour du centre de symétrie.

Thomas, ingénieur à l'I.L.L. qui nous a aidé dans l'enregistrement des intensités.

#### Références

- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1959). Report ORNL 59-4-37, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CAPIMONT, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2298–2301.
- CAPIMONT, A., CHION, B. & LAJZÉROWICZ, J. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 322–326.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1969). *Crystallographic Computing*, p. 195. Edité par F. R. AHMED. Copenhagen: Munksgaard.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- RASSAT, A. & RONZAUD, J. (1971). *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 5041.
- RONZAUD, J. & RASSAT, A. (1970). Brevet Français EN 700 1865.
- SCHENK, H., MACGILLAVRY, C. H., SKOLNIK, S. & LAAN, J. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 423–426.
- VEYRET, C. & BLAISE, A. (1973). *Mol. Phys.* **25** (1). A paraître.