

## Structure de $C_{31}H_{22}O_2$ , un Produit de Cycloaddition Intramoléculaire 4+2 Dérivé du 1-Formyl[6]héliçène

PAR J. P. DECLERCQ, G. GERMAIN ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie Université de Louvain, 1 place L. Pasteur, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

ET T. DEBAERDEMAEKER

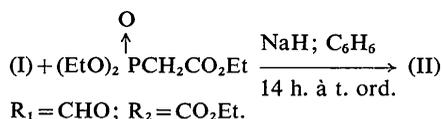
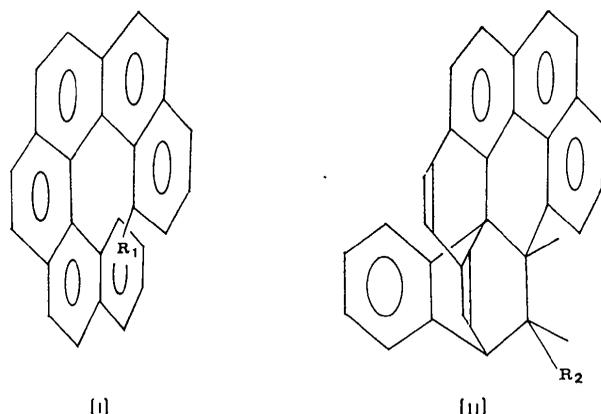
Fachbereich Geowissenschaften, Philipps-Universität, 355 Marburg, Allemagne (RFA)

(Reçu le 26 mai 1975, accepté le 5 juin 1975)

The structure of  $C_{31}H_{22}O_2$ , an intramolecular 4+2 cycloaddition product obtained from 1-formyl[6]helicene, has been determined by interpretation of the three-dimensional X-ray diffraction spectrum. Crystal data: space group  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ , unit-cell parameters  $a=13.424$ ,  $b=8.625$ ,  $c=18.505$  Å,  $\beta=92.36^\circ$ .

### Introduction

Martin & Jaspers (1975) ont découvert récemment une intéressante réaction de cycloaddition intramoléculaire 4+2 mettant en jeu un dérivé du 1-formyl[6]héliçène, (I), et impliquant le squelette héliçénique:



A leur suggestion, nous avons entrepris l'étude aux rayons X de la structure et de la stéréochimie en C(28) du produit (II) (F. 215–216°).

### Partie expérimentale

$C_{31}H_{22}O_2$  est monoclinique. Groupe spatial:  $P2_1/c$ .  $Z=4$  dans une maille de dimensions  $a=13,424$  (6);  $b=8,625$  (4);  $c=18,505$  (8) Å;  $\beta=92,36$  (2)°.

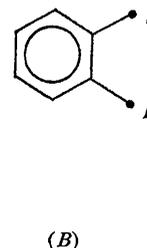
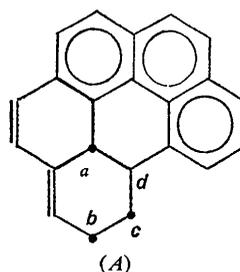
Les intensités de 1991 réflexions ont été mesurées sur le diffractomètre automatique Philips de l'Université de Marburg.

La structure (Fig. 1) a été résolue par les méthodes

directes, en appliquant le programme *MULTAN* (Declercq, Germain, Main & Woolfson, 1973). Elle a été affinée par moindres carrés, dans l'approche par blocs diagonaux, conformément aux programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966). Les positions des atomes d'hydrogène ont été tirées de l'interprétation d'une série de Fourier des différences et affinées dans le processus des moindres carrés mais en bloquant leur constante de température  $B$  à la valeur uniforme de 4,1 Å<sup>2</sup>. A l'issue de l'affinement,  $R=0,081$  si on étend les sommes aux réflexions observées. Les positions atomiques et les paramètres thermiques sont rassemblés au Tableau 1. Les distances interatomiques et les angles de liaison figurent aux Tableaux 2 et 3.\*

### Discussion

La structure suggérée au schéma (II) a été entièrement confirmée. La molécule est constituée d'un système polycyclique  $A$  se développant en hélice. Sur le système hélicoïdal viennent se greffer, dans des plans sensiblement perpendiculaires au plan moyen de l'hélice, en  $a$  et  $b$  [C(22) et C(15)], un groupe  $B$  situé en dessous du plan de la feuille et, en  $c$ , le radical  $\text{CO}_2\text{Et}$  dirigé vers le haut.



\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31185: 11 pp., 1 microfiche). 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 1. Coordonnées des atomes de carbone et d'oxygène ( $\times 10^4$ ) avec écarts-typeConstantes d'agitation thermique ( $\times 10^4$ ) intervenant dans l'expression

$$B = \exp [-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{13}hl + B_{23}kl)].$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>11</sub>	<i>B</i> <sub>22</sub>	<i>B</i> <sub>33</sub>	<i>B</i> <sub>23</sub>	<i>B</i> <sub>13</sub>	<i>B</i> <sub>12</sub>
C(1)	3049 (2)	8409 (3)	-438 (1)	62	164	21	-18	3	-25
C(2)	2846 (2)	7532 (3)	-1068 (1)	79	209	25	-12	17	35
C(3)	1931 (2)	6875 (3)	-1191 (1)	87	174	24	-6	5	28
C(4)	1184 (2)	7061 (3)	-688 (1)	71	111	21	-8	-1	-9
C(5)	188 (2)	6480 (3)	-843 (1)	73	114	32	9	-24	-23
C(6)	-558 (2)	6793 (3)	-418 (1)	67	130	35	25	-27	-53
C(7)	-404 (2)	7679 (3)	238 (1)	53	120	30	40	-12	0
C(8)	-1171 (2)	8119 (3)	692 (1)	56	174	39	74	-10	-16
C(9)	-986 (2)	9006 (3)	1287 (1)	57	176	37	84	25	63
C(10)	7 (2)	9431 (3)	1508 (1)	60	126	25	43	15	6
C(11)	210 (2)	10469 (3)	2118 (1)	83	159	25	33	33	87
C(12)	1139 (2)	10927 (3)	2319 (1)	86	115	24	6	7	48
C(13)	1992 (2)	10300 (2)	1972 (1)	65	81	21	10	-5	5
C(14)	2942 (2)	10521 (3)	2193 (1)	86	110	21	4	-9	-30
C(15)	3691 (2)	9515 (3)	1807 (1)	55	133	25	18	-15	-43
C(16)	3357 (2)	7854 (2)	1871 (1)	54	100	21	2	-8	-4
C(17)	3929 (2)	6634 (3)	2121 (1)	67	145	25	12	-17	14
C(18)	3502 (2)	5137 (3)	2132 (1)	67	139	33	20	-5	34
C(19)	2530 (2)	4911 (3)	1880 (1)	70	111	29	18	5	-1
C(20)	1947 (2)	6151 (3)	1624 (1)	53	96	24	15	1	-11
C(21)	2364 (2)	7631 (2)	1625 (1)	48	86	20	14	-1	9
C(22)	1858 (1)	9143 (2)	1358 (1)	48	91	19	-10	-4	-7
C(23)	796 (1)	8925 (2)	1102 (1)	50	89	18	9	9	6
C(24)	591 (1)	8162 (2)	444 (1)	37	80	22	21	-6	-6
C(25)	1379 (1)	7904 (2)	-44 (1)	48	82	23	0	-6	-7
C(26)	2326 (1)	8618 (2)	77 (1)	40	116	19	-2	0	-2
C(27)	2488 (1)	9693 (2)	712 (1)	44	101	13	7	4	-27
C(28)	3588 (1)	9905 (2)	989 (1)	46	104	21	2	-6	-48
C(29)	3997 (2)	11480 (3)	837 (1)	54	156	23	22	-7	-41
O(30)	4569 (1)	12191 (2)	1217 (1)	75	171	47	17	-24	-89
O(31)	3733 (2)	11971 (2)	183 (1)	144	232	46	94	-53	-232
C(32)	4183 (3)	13446 (4)	-49 (2)	155	249	55	100	-21	-225
C(33)	4000 (3)	13615 (4)	-793 (2)	148	267	63	113	29	-79

Tableau 1 (suite)

Coordonnées des atomes d'hydrogène ( $\times 10^4$ ). Facteur de température isotrope en Å<sup>2</sup>.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(1)	3674 (19)	9107 (31)	-320 (14)	4,1
H(2)	3439 (19)	7406 (31)	-1419 (14)	4,1
H(3)	1722 (19)	6080 (31)	-1681 (13)	4,1
H(5)	-12 (19)	5808 (30)	-1344 (14)	4,1
H(6)	-1347 (19)	6369 (32)	-503 (13)	4,1
H(8)	-1907 (19)	7561 (32)	530 (14)	4,1
H(9)	-1505 (19)	9430 (31)	1615 (14)	4,1
H(11)	-388 (19)	10907 (31)	2334 (13)	4,1
H(12)	1331 (19)	11697 (31)	2802 (14)	4,1
H(14)	2988 (19)	11224 (32)	2692 (14)	4,1
H(15)	4459 (19)	9631 (31)	2027 (14)	4,1
H(17)	4623 (19)	6868 (31)	2296 (14)	4,1
H(18)	3989 (19)	4196 (31)	2349 (14)	4,1
H(19)	2098 (19)	3742 (32)	1894 (14)	4,1
H(20)	1250 (19)	6047 (31)	1384 (13)	4,1
H(27)	2132 (19)	10724 (31)	638 (14)	4,1
H(28)	4114 (19)	9058 (31)	735 (13)	4,1
H(32A)	3579 (19)	14207 (31)	137 (14)	4,1
H(32B)	5021 (19)	13410 (31)	153 (14)	4,1
H(33A)	4109 (19)	12843 (31)	-1063 (14)	4,1
H(33B)	4133 (19)	14848 (32)	-1088 (14)	4,1

Tableau 2. Longueurs des liaisons (Å)

C(1)—C(2)	1,406 (3)	C(24)—C(25)	1,437 (3)
C(1)—C(26)	1,400 (3)	C(25)—C(26)	1,422 (3)
C(2)—C(3)	1,364 (4)	C(26)—C(27)	1,505 (3)
C(3)—C(4)	1,405 (3)	C(27)—C(28)	1,554 (3)
C(4)—C(5)	1,445 (3)	C(28)—C(29)	1,496 (3)
C(4)—C(25)	1,411 (3)	C(29)—O(30)	1,189 (3)
C(5)—C(6)	1,326 (3)	C(29)—O(31)	1,318 (3)
C(6)—C(7)	1,442 (3)	O(31)—C(32)	1,479 (4)
C(7)—C(8)	1,408 (3)	C(32)—C(33)	1,396 (5)
C(7)—C(24)	1,435 (3)		
C(8)—C(9)	1,356 (4)	C(1)—H(1)	1,05 (3)
C(9)—C(10)	1,426 (3)	C(2)—H(2)	1,05 (3)
C(10)—C(11)	1,458 (3)	C(3)—H(3)	1,16 (3)
C(10)—C(23)	1,394 (3)	C(5)—H(5)	1,12 (3)
C(11)—C(12)	1,346 (4)	C(6)—H(6)	1,13 (3)
C(12)—C(13)	1,441 (3)	C(8)—H(8)	1,13 (3)
C(13)—C(14)	1,338 (3)	C(9)—H(9)	1,01 (3)
C(13)—C(22)	1,518 (3)	C(11)—H(11)	0,99 (3)
C(14)—C(15)	1,527 (3)	C(12)—H(12)	1,13 (3)
C(15)—C(16)	1,507 (3)	C(14)—H(14)	1,10 (3)
C(15)—C(28)	1,550 (3)	C(15)—H(15)	1,10 (3)
C(16)—C(17)	1,372 (3)	C(17)—H(17)	0,99 (3)
C(16)—C(21)	1,403 (3)	C(18)—H(18)	1,11 (3)
C(17)—C(18)	1,413 (3)	C(19)—H(19)	1,16 (3)
C(18)—C(19)	1,381 (3)	C(20)—H(20)	1,02 (3)
C(19)—C(20)	1,397 (3)	C(27)—H(27)	1,02 (3)
C(20)—C(21)	1,394 (3)	C(28)—H(28)	1,13 (3)
C(21)—C(22)	1,541 (3)	C(32)—H(32A)	1,11 (3)
C(22)—C(23)	1,496 (3)	C(32)—H(32B)	1,17 (3)
C(22)—C(27)	1,565 (3)	C(33)—H(33A)	0,85 (3)
C(23)—C(24)	1,402 (3)	C(33)—H(33B)	1,21 (3)

Nous donnons dans cet article une description de la molécule basée sur l'hélice gauche dans laquelle la ligne *cd* est au dessus du plan de la feuille lorsque *ab* s'y trouve.

La stéréochimie au niveau de la liaison C(28)–C(27) est représentée dans la projection de Newman de la Fig. 2.

Les longueurs C(11)–C(12)=1,346 Å et C(13)–C(14)=1,338 Å sont caractéristiques de doubles liaisons. Les quatre distances entre un carbone  $sp^2$  et un carbone  $sp^3$  valent en moyenne 1,511 Å et sont comprises dans un intervalle de  $\pm 0,016$  Å autour de cette valeur. Les quatre distances entre deux carbones  $sp^3$  dans les cycles sont comprises entre 1,541 et 1,565 Å, avec comme valeur moyenne 1,552 Å.

La moyenne des longueurs des liaisons C–C dans le cycle benzénique isolé est de 1,393 Å. L'autre fragment aromatique est un système phénanthrène dont les dimensions sont très comparables à celles qui ont été observées, à la fois par diffraction des rayons X et des neutrons, par Kay, Okaya & Cox, (1971) sur la variété du phénanthrène même, stable à température ordinaire (Tableau 4). Relevons le fait que la liaison C(5)–C(6) semble encore plus 'double' dans le composé de cycloaddition que dans le phénanthrène et plus courte que les doubles liaisons C(11)–C(12) et C(13)–

Tableau 3. Angles de valence (°)

C(2)–C(1)–C(26)	121,2 (2)	C(26)–C(27)–C(28)	115,7 (2)
C(1)–C(2)–C(3)	120,3 (2)	C(15)–C(28)–C(27)	110,0 (2)
C(2)–C(3)–C(4)	120,3 (2)	C(15)–C(28)–C(29)	111,2 (2)
C(3)–C(4)–C(5)	120,6 (2)	C(27)–C(28)–C(29)	113,3 (2)
C(3)–C(4)–C(25)	120,3 (2)	C(28)–C(29)–O(30)	126,2 (2)
C(5)–C(4)–C(25)	119,0 (2)	C(28)–C(29)–O(31)	112,2 (2)
C(4)–C(5)–C(6)	121,8 (2)	O(30)–C(29)–O(31)	121,4 (2)
C(5)–C(6)–C(7)	121,5 (2)	C(29)–O(31)–C(32)	116,4 (2)
C(6)–C(7)–C(8)	124,2 (2)	O(31)–C(32)–C(33)	108,6 (3)
C(6)–C(7)–C(24)	118,5 (2)		
C(8)–C(7)–C(24)	117,3 (2)	C(2)–C(1)–H(1)	127 (1)
C(7)–C(8)–C(9)	121,6 (2)	C(26)–C(1)–H(1)	111 (1)
C(8)–C(9)–C(10)	121,0 (2)	C(1)–C(2)–H(2)	116 (1)
C(9)–C(10)–C(11)	121,5 (2)	C(3)–C(2)–H(2)	123 (1)
C(9)–C(10)–C(23)	119,2 (2)	C(2)–C(3)–H(3)	124 (1)
C(11)–C(10)–C(23)	119,2 (2)	C(4)–C(3)–H(3)	115 (1)
C(10)–C(11)–C(12)	122,4 (2)	C(4)–C(5)–H(5)	122 (1)
C(11)–C(12)–C(13)	120,7 (2)	C(6)–C(5)–H(5)	116 (1)
C(12)–C(13)–C(14)	125,2 (2)	C(5)–C(6)–H(6)	125 (1)
C(12)–C(13)–C(22)	120,6 (2)	C(7)–C(6)–H(6)	113 (1)
C(14)–C(13)–C(22)	113,8 (2)	C(7)–C(8)–H(8)	112 (1)
C(13)–C(14)–C(15)	114,5 (2)	C(9)–C(8)–H(8)	126 (1)
C(14)–C(15)–C(16)	107,4 (2)	C(8)–C(9)–H(9)	126 (1)
C(14)–C(15)–C(28)	107,4 (2)	C(10)–C(9)–H(9)	113 (1)
C(16)–C(15)–C(28)	105,6 (2)	C(10)–C(11)–H(11)	115 (2)
C(15)–C(16)–C(17)	126,2 (2)	C(12)–C(11)–H(11)	122 (2)
C(15)–C(16)–C(21)	112,7 (2)	C(11)–C(12)–H(12)	125 (1)
C(17)–C(16)–C(21)	121,0 (2)	C(13)–C(12)–H(12)	114 (1)
C(16)–C(17)–C(18)	118,9 (2)	C(13)–C(14)–H(14)	111 (1)
C(17)–C(18)–C(19)	120,1 (2)	C(15)–C(14)–H(14)	134 (1)
C(18)–C(19)–C(20)	121,0 (2)	C(14)–C(15)–H(15)	114 (1)
C(19)–C(20)–C(21)	118,7 (2)	C(16)–C(15)–H(15)	110 (1)
C(16)–C(21)–C(20)	120,1 (2)	C(28)–C(15)–H(15)	113 (1)
C(16)–C(21)–C(22)	112,8 (2)	C(16)–C(17)–H(17)	117 (2)
C(20)–C(21)–C(22)	127,1 (2)	C(18)–C(17)–H(17)	124 (2)
C(13)–C(22)–C(21)	106,2 (2)	C(17)–C(18)–H(18)	116 (1)
C(13)–C(22)–C(23)	113,7 (2)	C(19)–C(18)–H(18)	124 (1)
C(13)–C(22)–C(27)	108,8 (2)	C(18)–C(19)–H(19)	125 (1)
C(21)–C(22)–C(23)	113,4 (2)	C(20)–C(19)–H(19)	113 (1)
C(21)–C(22)–C(27)	104,9 (2)	C(19)–C(20)–H(20)	125 (1)
C(23)–C(22)–C(27)	109,5 (2)	C(21)–C(20)–H(20)	116 (1)
C(10)–C(23)–C(22)	121,7 (2)	C(22)–C(27)–H(27)	96 (1)
C(10)–C(23)–C(24)	119,3 (2)	C(26)–C(27)–H(27)	112 (1)
C(22)–C(23)–C(24)	119,0 (2)	C(28)–C(27)–H(27)	112 (1)
C(7)–C(24)–C(23)	121,0 (2)	C(15)–C(28)–H(28)	103 (1)
C(7)–C(24)–C(25)	119,3 (2)	C(27)–C(28)–H(28)	113 (1)
C(23)–C(24)–C(25)	119,7 (2)	C(29)–C(28)–H(28)	106 (1)
C(4)–C(25)–C(24)	119,6 (2)	O(31)–C(32)–H(32A)	96 (1)
C(4)–C(25)–C(26)	119,4 (2)	O(31)–C(32)–H(32B)	106 (1)
C(24)–C(25)–C(26)	120,7 (2)	C(33)–C(32)–H(32A)	98 (1)
C(1)–C(26)–C(25)	118,4 (2)	C(33)–C(32)–H(32B)	116 (1)
C(1)–C(26)–C(27)	122,0 (2)	H(32A)–C(32)–H(32B)	128 (2)
C(25)–C(26)–C(27)	119,3 (2)	C(32)–C(33)–H(33A)	118 (2)
C(22)–C(27)–C(26)	110,1 (2)	C(32)–C(33)–H(33B)	121 (1)
C(22)–C(27)–C(28)	108,6 (2)	H(33A)–C(33)–H(33B)	113 (2)

Tableau 4. Distances interatomiques dans le fragment phénanthrène

	Ce travail*	Kay, Okaya & Cox (1971)	
		Rayons X†	Neutrons†
C(5)—C(6)	1,326 (3)	1,341 (7)	1,358 (11)
C(6)—C(7)	1,444 (2)	1,450 (5)	1,455 (7)
C(4)—C(5)			
C(7)—C(8)	1,407 (2)	1,428 (5)	1,417 (7)
C(3)—C(4)			
C(8)—C(9)	1,360 (3)	1,374 (5)	1,398 (9)
C(2)—C(3)			
C(9)—C(10)	1,416 (2)	1,386 (5)	1,401 (7)
C(1)—C(2)			
C(10)—C(23)	1,397 (2)	1,399 (5)	1,402 (7)
C(1)—C(26)			
C(23)—C(24)	1,412 (2)	1,412 (5)	1,406 (7)
C(25)—C(26)			
C(24)—C(25)	1,437 (3)	1,464 (7)	1,465 (7)
C(7)—C(24)	1,423 (2)	1,416 (5)	1,423 (7)
C(4)—C(25)			

\* Moyennes des distances liées par la symétrie dans un phénanthrène idéalisé.

† Corrigés pour les déplacements de la molécule en tant que corps rigide. Les valeurs non corrigées sont systématiquement plus petites, de 0,007 Å environ.

C(14); mais les différences sont telles qu'elles nous paraissent peu significatives au regard de la précision réelle des mesures que nous discutons plus loin.

La distance moyenne C—H vaut 1,08 Å. Nous avons exclu du calcul de cette moyenne les liaisons du groupement éthyle, soumis à une forte agitation thermique. Celle-ci est telle qu'un des hydrogènes du  $CH_3$  n'apparaît pas dans la synthèse de Fourier des différences et n'a pas, de ce fait, été introduit dans les calculs.

L'analyse de la distribution des écarts entre les valeurs individuelles des longueurs C( $sp^2$ )—H et leur valeur moyenne conduit à un écart-type de l'ordre de  $6$  à  $7 \times 10^{-2}$  Å, soit deux fois supérieur à celui qui ré-

sulte de l'affinement par moindres carrés et qui figure dans le Tableau 2. Nous croyons que cette valeur double est plus réaliste et qu'un même coefficient 2 dev-

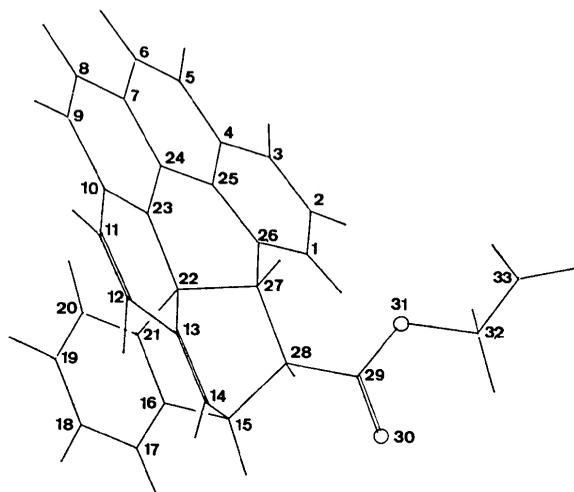


Fig. 1. Numérotation des atomes de carbone et d'oxygène (O).

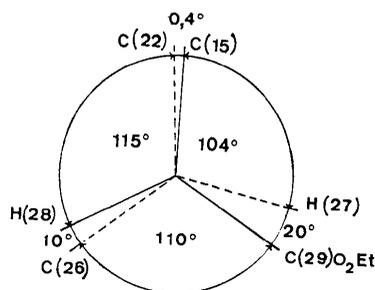


Fig. 2. Projection de Newman suivant C(28)—C(27).

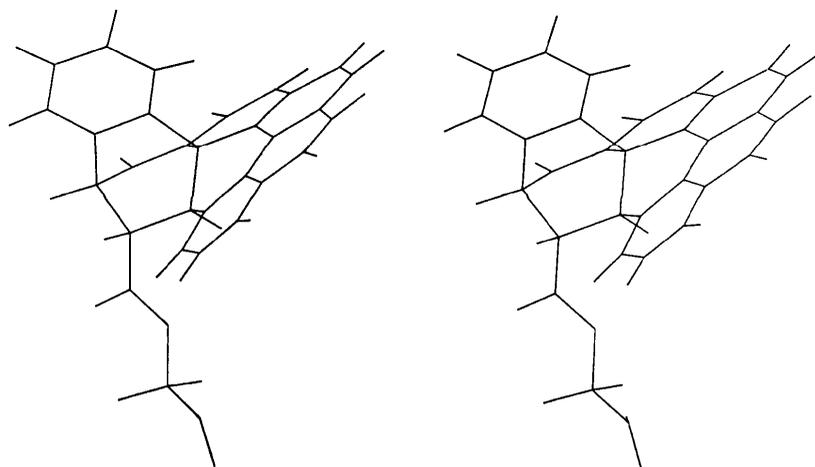


Fig. 3. Vue stéréoscopique de la molécule.

rait affecter les écarts-type des distances entre atomes lourds, le portant ainsi à  $\sim 0,006 \text{ \AA}$ . La Fig. 3 représente la vue stéréoscopique de la molécule.

Les auteurs remercient le Professeur R. H. Martin et M. J. Jaspers de leur avoir soumis ce problème et fourni les cristaux et l'un d'entre eux (J. P. D.) remercie le Fonds National (Belge) de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il a bénéficié.

### Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic programs for the IBM/360 system. National Research Council, Ottawa, Canada.  
DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1973). *Acta Cryst. A* **29**, 231-234.  
KAY, M. I., OKAYA, Y. & COX, D. E. (1971). *Acta Cryst. B* **27**, 26-33.  
MARTIN, R. H., JESPERS, J. & DEFAY, N. (1975). *Helv. Chim. Acta.* **58**, 776-779.

*Acta Cryst.* (1976). B32, 339

## Etude des Mélanges d'Antipodes Optiques. XI.\* Un Exemple de Solution Solide entre Enantiomères: le Nitroxyde de la Tétraméthyl-2,2,5,5 Hydroxy-3 Pyrrolidine. Etude Cristallographique

PAR B. CHION ET J. LAJZÉROWICZ

Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, B. P. n° 53, Centre de Tri, 38041 Grenoble Cedex, France

ET A. COLLET ET J. JACQUES

Laboratoire de Chimie Organique des Hormones (Groupe de recherche du CNRS n° 20), Collège de France, 11 Place Marcelin Berthelot, 75231 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 8 avril 1975, accepté le 14 mai 1975)

Crystal structures of enantiomeric and racemic forms of the title compound have been determined. Unit cells are nearly identical and the space groups are respectively  $P2_12_12_1$  and  $Cmcm$ . The crystal data are respectively  $a = 9.953(3)$ ,  $b = 6.678(2)$ ,  $c = 13.940(4) \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{th} = 1.133(1) \text{ g cm}^{-3}$ ; and  $a = 10.019(3)$ ,  $b = 6.666(2)$ ,  $c = 13.968(4) \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{th} = 1.119(1) \text{ g cm}^{-3}$ . The racemic form is a solid solution with static disorder: it is in agreement with the phase diagram obtained.

On sait, depuis Roozeboom (1899), que dans un petit nombre de cas (moins d'une centaine à notre connaissance), deux énantiomères cristallisés peuvent fournir des solutions solides. La température de fusion du mélange racémique (pseudo-racémate) peut être alors, selon les cas, supérieure, inférieure ou égale à celle des

antipodes purs. Dans le présent mémoire, nous décrivons le dédoublement et l'étude cristallographique des nitroxydes de la tétraméthyl-2,2,5,5 hydroxy-3 pyrrolidine qui constitue un exemple de solution idéale entre énantiomères.†

\* Partie X: Leclercq & Jacques. *Bull. Soc. Chim. Fr.* Sous presse.

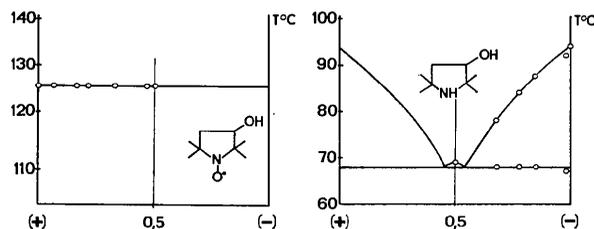
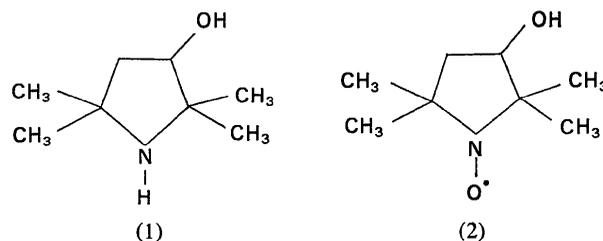


Fig. 1. Diagrammes de phase des mélanges des énantiomères: à droite de la tétraméthyl-2,2,5,5 hydroxy-3 pyrrolidine; à gauche, nitroxydes correspondants.



La tétraméthyl-2,2,5,5 hydroxy-3 pyrrolidine (1) (Pauly, 1902) est facilement dédoublee par l'intermé-

† La détermination de la structure des benzoylcarboximes (Baert, Mornon & Herpin, 1971) (cas de solution solide avec maximum) et des chloro phényl iminocamphres (Baert, Foulon & Fouret, 1974) (cas de solutions solides avec minimum) est actuellement en cours d'achèvement.