

généralement un peu plus courtes [3,00 à 3,22 Å (Hamilton & Ibers, 1968) et 3,00 à 3,28 Å (Donohue, 1968)] que celles rencontrées ici.

Les principales interactions de van der Waals sont rassemblées dans le Tableau 6.

#### Références

DONOHUE, J. (1968). *Structural Chemistry and Molecular Biology*, pp. 459–463, édité par A. RICH & N. DAVIDSON. San Francisco: Freeman.

GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 91–96.

HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.

LEVILLAIN, P. (1970). Thèse, Doctorat en Pharmacie. Faculté de Pharmacie, Paris (série E, n° 219).

STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

THEVENET, G. & RODIER, N. (1978a). *Acta Cryst.* B34, 880–882.

THEVENET, G. & RODIER, N. (1978b). *Acta Cryst.* B34, 1280–1283.

THEVENET, G., TOFFOLI, P., RODIER, N. & CÉOLIN, R. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2526–2529.

*Acta Cryst.* (1978). B34, 2599–2602

## Structure Cristalline du Perchlorate d'*o*-Phénanthroline: $C_{12}H_8N_2 \cdot HClO_4$

PAR GUY THEVENET, PATRICK TOFFOLI ET NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, Faculté de Pharmacie, 9 rue J.B. Clément,  
92290 Chatenay-Malabry, France

(Reçu le 24 février 1978, accepté le 5 avril 1978)

$C_{12}H_8N_2 \cdot HClO_4$  is triclinic, space group  $P\bar{1}$ .  $a = 5.790$  (3),  $b = 9.766$  (5),  $c = 10.612$  (6) Å;  $\alpha = 93.12$  (5),  $\beta = 101.40$  (5),  $\gamma = 98.10$  (6)°.  $Z = 2$ . Data were collected on an Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer. The crystal structure has been determined by the heavy-atom method and refined by least-squares procedures to a residual  $R = 0.038$  for 1668 independent reflections. The hydrogen atom of the perchloric acid is donated to one N atom of the phenanthroline group. The geometry of the phenanthroline group is nearly identical with that found in the chlorhydrate, dinitrate, sulfate and diperchlorate derivatives.

#### Introduction

Le perchlorate d'*o*-phénanthroline a été préparé par action de l'acide perchlorique dilué sur l'*o*-phénanthroline vers 80°C. L'analyse élémentaire indique que la combinaison ainsi obtenue contient 50,9% de carbone, 10,3% d'azote et 3,4% d'hydrogène. Compte tenu des incertitudes, ces résultats sont compatibles avec la formule  $C_{12}H_8N_2 \cdot HClO_4$ , ou avec celle proposée par Rund & Keller (1970) pour le produit préparé à partir de l'acide chlorhydrique, du perchlorate de sodium et de l'*o*-phénanthroline, soit  $C_{12}H_8N_2 \cdot HClO_4 \cdot \frac{1}{4}H_2O$ . L'analyse thermogravimétrique, effectuée sur des cristaux finement broyés, montre, vers 80°C, une diminution de masse correspondant à 0,3 mol d'eau environ par groupement  $C_{12}H_8N_2 \cdot HClO_4$  et paraît ainsi confirmer la formule de Rund & Keller.

#### Données cristallographiques

Le monocristal utilisé mesure approximativement 0,17 × 0,25 × 0,30 mm. Les diagrammes de Weissenberg et

de précession qu'il a permis de réaliser mettent en évidence un réseau triclinique. Les paramètres indiqués ci-après ont été déterminés lors des mesures d'intensité avec un diffractomètre automatique Enraf–Nonius CAD-4 fonctionnant avec le rayonnement  $Mo K\alpha$ . Ces paramètres sont:  $a = 5,790$  (3),  $b = 9,766$  (5),  $c = 10,612$  (6) Å;  $\alpha = 93,12$  (5),  $\beta = 101,40$  (5),  $\gamma = 98,10$  (6)°.

La masse volumique, mesurée à l'aide de monocristaux [ $\mu_m = 1,60$  (3) g cm<sup>-3</sup>], autorise la présence dans la maille de deux unités formulaires de perchlorate anhydre ou de perchlorate légèrement hydraté. Dans le premier cas, la masse volumique calculée est  $\mu_c = 1,61$  g cm<sup>-3</sup>. Dans le deuxième, la maille contient au moins une molécule d'eau; autrement dit, la formule la plus proche du résultat de l'analyse thermogravimétrique est  $C_{12}H_8N_2 \cdot HClO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , laquelle attribue à la masse volumique calculée la valeur  $\mu'_c = 1,66$  g cm<sup>-3</sup>. Si la combinaison est anhydre, les groupes spatiaux  $P1$  et  $P\bar{1}$  sont tous les deux possibles; si elle est hydratée, seul convient le groupe  $P1$ . Pour choisir entre les deux formules et les deux groupes spatiaux, nous avons utilisé la répartition statistique des valeurs des facteurs

de structure normalisés. Celle-ci est favorable à la centrosymétrie. Il a donc été admis, comme hypothèse de travail, que la formule de la combinaison est  $C_{12}H_8N_2 \cdot HClO_4$  et que son groupe spatial est le groupe  $P\bar{1}$ . Cette hypothèse a été confirmée par la résolution de la structure.

#### Mesure de l'intensité des réflexions

Nombre de réflexions mesurées: 2411. Ces réflexions sont telles que  $0 \leq \theta \leq 26,5^\circ$ ;  $0 \leq h \leq 7$ ;  $-12 \leq k \leq 12$  et  $-13 \leq l \leq 13$ .

Nombre de réflexions conservées: 1668. Leurs intensités vérifient la relation  $I \geq 3\sigma(I)$ .

Indices des réflexions choisies pour contrôler périodiquement la stabilité des conditions de fonctionnement du diffractomètre: 105, 020, 111.

Chacune de ces réflexions a été mesurée 18 fois. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure correspondants est égal à 0,010.

#### Détermination de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. La position de l'atome d'halogène a été déduite de la fonction de Patterson. Les autres atomes ont

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives et écarts-type* ( $\times 10^3$  pour les atomes d'hydrogène et  $\times 10^4$  pour les autres atomes)

	x	y	z
Cl	1810 (1)	1737,5 (8)	2377,4 (7)
O(1)	1172 (5)	3036 (3)	2014 (3)
O(2)	928 (5)	1354 (4)	3484 (3)
O(3)	805 (4)	697 (3)	1343 (2)
O(4)	4336 (4)	1834 (3)	2662 (2)
N(1)	-1733 (4)	5841 (2)	1387 (2)
N(10)	1981 (4)	7304 (3)	550 (2)
C(2)	-3511 (6)	5174 (3)	1832 (3)
C(3)	-3622 (6)	5211 (3)	3138 (4)
C(4)	-1821 (6)	5967 (3)	4024 (3)
C(5)	2129 (6)	7519 (4)	4477 (3)
C(6)	3949 (6)	8187 (3)	4040 (3)
C(7)	5820 (5)	8804 (3)	2175 (3)
C(8)	5735 (6)	8689 (3)	873 (3)
C(9)	3740 (6)	7941 (3)	58 (3)
C(11)	2002 (5)	7349 (3)	1833 (3)
C(12)	64 (5)	6596 (3)	2279 (3)
C(13)	128 (5)	6700 (3)	3611 (3)
C(14)	3955 (5)	8135 (3)	2690 (3)
H(2)	-478	463	120
H(3)	-497	471	339
H(4)	-178	599	491
H(5)	205	756	533
H(6)	526	873	461
H(7)	706	932	270
H(8)	700	910	51
H(9)	350	787	-90
H(10)	77	686	3

ensuite été localisés progressivement en calculant la densité électronique, puis la série de Fourier des différences ( $F_o - F_c$ ). L'affinement de la structure à l'aide du programme de Busing, Martin & Levy (1962) a utilisé les facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Ces facteurs ont été corrigés de la diffusion anormale. En ce qui concerne les atomes d'hydrogène, seules leurs coordonnées ont été affinées; les coefficients d'agitation thermique isotrope qui leur ont été attribués sont ceux des atomes auxquels ils sont liés. En faisant intervenir dans l'affinement l'ensemble des réflexions conservées, le facteur  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$  est égal à 0,038. Les pics résiduels qui apparaissent alors sur les sections de la série de Fourier des différences ( $F_o - F_c$ ) ont des poids inférieurs à celui du pic obtenu en enlevant un atome d'hydrogène. Il n'existe donc pas de molécule d'eau à l'intérieur de la maille.

Dans les Tableaux 1 et 2 sont rapportées respectivement les coordonnées atomiques relatives et les principales distances interatomiques. Les valeurs des angles formés par les liaisons issues d'un même atome sont rassemblées dans le Tableau 3.\* Chaque atome est désigné par le symbole de l'élément correspondant accompagné d'un numéro qui permet de distinguer les

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33546: 30 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. *Principales distances interatomiques et écarts-type* (Å)

N(1)—N(10)	2,735 (3)	Cl—O(1)	1,422 (3)
N(1)—C(2)	1,320 (4)	Cl—O(2)	1,417 (3)
C(2)—C(3)	1,398 (4)	Cl—O(3)	1,426 (2)
C(3)—C(4)	1,355 (4)	Cl—O(4)	1,422 (2)
C(4)—C(13)	1,407 (4)		
C(13)—C(5)	1,437 (4)		
C(5)—C(6)	1,336 (4)	N(10) ... O(1 <sub>m</sub> )	2,934 (3)
C(6)—C(14)	1,431 (4)	H(10) ... O(1 <sub>m</sub> )	2,25
C(14)—C(7)	1,401 (4)		
C(7)—C(8)	1,369 (4)	O(4) ... C(5')	3,281 (4)
C(8)—C(9)	1,384 (4)	O(4) ... H(5')	2,65
C(9)—N(10)	1,327 (4)		
N(10)—C(11)	1,357 (3)	O(2) ... C(5 <sub>m</sub> )	3,289 (4)
C(11)—C(12)	1,428 (4)	O(2) ... H(5 <sub>m</sub> )	2,63
C(12)—N(1)	1,356 (3)		
C(12)—C(13)	1,403 (4)	O(3) ... C(8 <sub>m</sub> )	3,226 (4)
C(11)—C(14)	1,402 (3)	O(3) ... H(8 <sub>m</sub> )	2,49
C(2)—H(2)	0,96	O(4) ... C(9 <sub>m</sub> )	3,299 (4)
C(3)—H(3)	0,95	O(4) ... H(9 <sub>m</sub> )	2,46
C(4)—H(4)	0,94		
C(5)—H(5)	0,92		
C(6)—H(6)	0,94		
C(7)—H(7)	0,89		
C(8)—H(8)	0,95		
C(9)—H(9)	0,99		
N(10)—H(10)	0,85		

Code de symétrie: (i)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ .

*m*: indique que l'atome est situé dans une maille voisine de celle qui contient l'autre atome intervenant dans la liaison.

Tableau 3. Angles et écarts-type (°)

N(1)—C(2)—C(3)	123,9 (3)	O(1)—Cl—O(2)	110,6 (2)
C(2)—C(3)—C(4)	119,5 (3)	O(1)—Cl—O(3)	109,3 (2)
C(3)—C(4)—C(13)	119,3 (3)	O(1)—Cl—O(4)	109,7 (2)
C(4)—C(13)—C(12)	116,7 (3)	O(2)—Cl—O(4)	108,9 (2)
C(13)—C(12)—N(1)	124,3 (3)	O(2)—Cl—O(3)	108,7 (2)
C(12)—C(13)—C(5)	119,9 (3)	O(3)—Cl—O(4)	109,9 (2)
C(13)—C(5)—C(6)	121,2 (3)		
C(5)—C(6)—C(14)	121,2 (3)		
C(6)—C(14)—C(11)	118,2 (3)		
C(6)—C(14)—C(7)	123,8 (3)		
C(7)—C(14)—C(11)	118,1 (3)	N(10)—H(10)···O(1 <sub>m</sub> )	138
C(14)—C(7)—C(8)	120,8 (3)	C(5)—H(5)···O(2 <sub>m</sub> )	129
C(7)—C(8)—C(9)	119,3 (3)	C(5)—H(5)···O(4 <sub>m</sub> )	126
C(8)—C(9)—N(10)	119,7 (3)	C(8)—H(8)···O(3 <sub>m</sub> )	134
C(9)—N(10)—C(11)	123,5 (3)	C(9)—H(9)···O(4 <sub>m</sub> )	142
N(10)—C(11)—C(12)	119,7 (3)		
N(10)—C(11)—C(14)	118,6 (3)		
C(11)—C(12)—N(1)	117,9 (3)		
C(11)—C(12)—C(13)	117,8 (3)		
C(12)—C(11)—C(14)	121,8 (3)		
C(12)—N(1)—C(2)	116,3 (3)		
C(4)—C(13)—C(5)	123,3 (3)		

Code de symétrie: (i)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ .  
*m*: indique que l'atome est situé dans une maille voisine de celle qui contient les autres atomes intervenant dans la liaison ou dans l'angle.

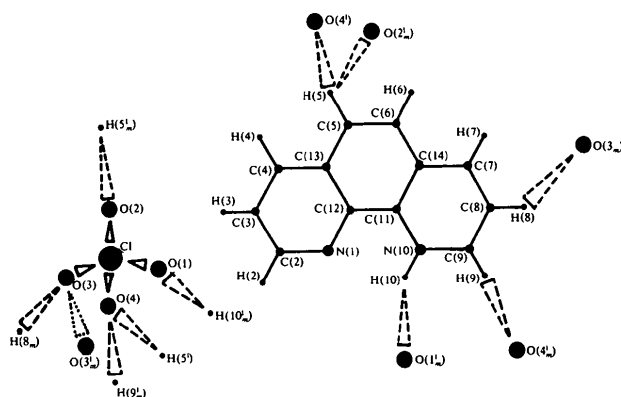


Fig. 1. Numérotation des atomes.

atomes contenus dans l'unité asymétrique. La numérotation adoptée est indiquée sur la Fig. 1.

### Discussion

L'étude cristallographique montre que le composé étudié est anhydre; donc, la diminution de masse observée lors de l'étude thermogravimétrique correspond à de l'eau adsorbée par les cristaux. Elle montre aussi (Fig. 2) que la molécule d'acide perchlorique cède son atome d'hydrogène à l'un des atomes d'azote du groupement phénanthroline, ce qui permet d'écrire la formule:  $(C_{12}H_9N_2)^+ClO_4^-$ .

Les quatre atomes d'oxygène liés à l'atome de chlore réalisent un tétraèdre presque régulier. Les distances Cl—O vont de 1,417 (3) à 1,426 (2) Å et les angles O—Cl—O sont compris entre 108,7 (2) et 110,6 (2)°. En ce qui concerne la géométrie du groupement phénanthroline, les valeurs des distances interatomiques et

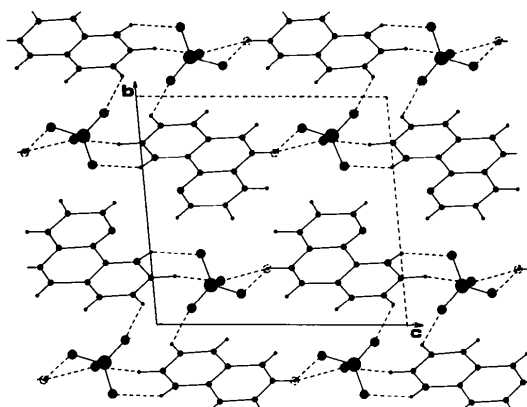


Fig. 2. Projection de la structure sur la face (100).

Tableau 4. Principales interactions de van der Waals (Å)

O(1)—N(1)	3,439 (4)	O(4)—C(2 <sub>m</sub> )	3,546 (4)
O(1)—C(2 <sub>m</sub> )	3,513 (4)	O(4)—C(3 <sub>m</sub> )	3,320 (4)
O(1)—C(3 <sub>m</sub> )	3,394 (4)	O(4)—C(6 <sub>m</sub> )	3,444 (4)
O(1)—C(9 <sub>m</sub> )	3,220 (4)	O(4)—C(7 <sub>m</sub> )	3,238 (4)
O(2)—C(6 <sub>m</sub> )	3,509 (4)	O(4)—C(14 <sub>m</sub> )	3,590 (4)
O(2)—C(7 <sub>m</sub> )	3,579 (4)	N(1)—N(10 <sub>m</sub> )	3,571 (4)
O(2)—C(4 <sub>m</sub> )	3,526 (4)	N(1)—C(7 <sub>m</sub> )	3,527 (4)
O(3)—O(3 <sub>m</sub> )	3,003 (4)	N(1)—C(8 <sub>m</sub> )	3,344 (4)
O(3)—N(10 <sub>m</sub> )	3,566 (4)	C(2)—C(9 <sub>m</sub> )	3,523 (4)
O(3)—N(10 <sub>m</sub> )	3,237 (4)	C(2)—N(11 <sub>m</sub> )	3,580 (4)
O(3)—C(6 <sub>m</sub> )	3,444 (4)	C(2)—C(14 <sub>m</sub> )	3,574 (4)
O(3)—C(7 <sub>m</sub> )	3,493 (4)	C(3)—C(6 <sub>m</sub> )	3,567 (4)
O(3)—C(8 <sub>m</sub> )	3,402 (4)	C(3)—C(14 <sub>m</sub> )	3,370 (4)
O(3)—C(9 <sub>m</sub> )	3,249 (4)	C(4)—C(4 <sub>m</sub> )	3,482 (4)
O(3)—C(11 <sub>m</sub> )	3,482 (4)	C(4)—C(6 <sub>m</sub> )	3,494 (4)
O(3)—C(14 <sub>m</sub> )	3,504 (4)	C(4)—C(14 <sub>m</sub> )	3,589 (4)

des angles des liaisons ne diffèrent pas sensiblement de celles de leurs homologues dans le chlorhydrate (Thevenet, Toffoli, Rodier & Céolin, 1977), le dinitrate (Thevenet & Rodier, 1978a), le sulfate (Thevenet & Rodier 1978b) le diperchlorate d'*o*-phénanthroline (Thevenet, Rodier & Khodadad, 1978) ou dans d'autres composés contenant le même groupement (Goldberg & Shmueli, 1977).

La combinaison étudiée peut être considérée comme formée de couches de groupements phénanthroline alternant avec des couches de groupements perchlorate dont l'orientation générale est celle du plan (011) ou celle du plan (011) (Fig. 2).

Des liaisons hydrogène et des liaisons de van der Waals interviennent dans la cohésion de la structure. Outre la liaison N(10)—H(10)···O(1<sub>m</sub>), longue de 2,934 Å, il existe, apparemment, quatre liaisons hydrogène du type C—H···O. Ces liaisons sont: C(9)—H(9)···O(4<sub>m</sub>), C(8)—H(8)···O(3<sub>m</sub>), C(5)—H(5)···O(4<sub>m</sub>) et C(5)—H(5)···O(2<sub>m</sub>). Les distances C—O qui

les concernent sont comprises entre 3,23 et 3,30 Å et les angles C—H...O correspondants vont de 126 à 142°. Donohue (1968) rapporte des valeurs du même ordre de grandeur pour les liaisons C—H...O rencontrées dans l'acide tétraméthyl-1,3,7,9 urique et la L-thréonine. L'existence de ces liaisons hydrogène est subordonnée à la polarisation des liaisons C—H dans le sens C<sup>(δ<sup>-</sup>)</sup> — H<sup>(δ<sup>+</sup>)</sup>. Cette polarisation est vraisemblable en raison de la présence dans le voisinage de chacune d'elles d'au moins un groupement ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. La fixation d'un proton sur l'atome d'azote N(10) doit accentuer fortement la polarisation de C(9)—H(9).

L'atome H(5), signalé sur la Fig. 2 par une circonférence tracée en trait discontinu, est lié à deux atomes d'oxygène appartenant à deux groupements perchlorate qui se déduisent l'un de l'autre par la translation *a*.

Les principales interactions de van der Waals sont indiquées dans le Tableau 4. L'une d'entre elles est représentée sur les Figs. 1 et 2 par un trait en pointillés; elle s'établit entre les deux atomes d'oxygène O(3) et O(3<sub>m</sub><sup>1</sup>) distants seulement de 3,00 Å.

*Acta Cryst.* (1978). B34, 2602–2605

### Structures of Three *cis*-Dioxoazacycloalkanes; 3,3,4,4-Tetramethyldiazetine 1,2-Dioxide, 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene 2,3-Dioxide and 6,7-Diazatetracyclo[3.2.1.1<sup>3,8</sup>.0<sup>2,4</sup>]non-6-ene 6,7-Dioxide

BY KEITH PROUT, VINCENT P. STOTHARD AND DAVID J. WATKIN

*Chemical Crystallography Laboratory, 9 Parks Road, Oxford OX1 3PD, England*

(Received 21 November 1977; accepted 29 March 1978)

The structures of C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1), C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2) and C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3) have been determined with counter data from Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.7107$  Å) and refined by a full-matrix least-squares method: (1)  $a = 9.95$  (1),  $b = 6.26$  (1),  $c = 12.62$  (1) Å,  $\beta = 97.54$  (1)°,  $U = 779$  Å<sup>3</sup>,  $M_r = 144.2$ ,  $D_m = 1.21$ ,  $D_c = 1.23$  g cm<sup>-3</sup>, monoclinic  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.066$ ; (2)  $a = 8.62$  (1),  $b = 6.72$  (1),  $c = 10.44$  (1) Å,  $\beta = 99.45$  (1)°,  $U = 597$  Å<sup>3</sup>,  $M_r = 128.2$ ,  $D_c = 1.42$  g cm<sup>-3</sup>, monoclinic  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.043$ ; (3)  $a = 7.66$  (1),  $b = 9.72$  (1),  $c = 9.10$  (1) Å,  $\beta = 93.55$  (1)°,  $U = 676$  Å<sup>3</sup>,  $M_r = 152.2$ ,  $D_c = 1.49$  g cm<sup>-3</sup>, monoclinic  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.047$ .

#### Introduction

The tendency of *C*-nitroso compounds to dimerize to form *N,N'*-dioxides has led to the synthesis of *cis* and *trans*-azodioxides (Singh, 1975). The subjects of this investigation are of interest because of the influence of steric constraints on reactivity (Bünzli, Olsen & Snyder, 1977; Snyder, Heyman & Suci, 1975).

#### Experimental

The experimental procedures were similar for all three compounds. The space groups were determined from

#### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DONOHUE, J. (1968). *Structural Chemistry and Molecular Biology*, pp. 450–456, édité par A. RICH & N. DAVIDSON. San Francisco: Freeman.
- GOLDBERG, I. & SHMUELI, U. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2189–2197.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 71–98 and 148–150. Birmingham: Kynoch Press.
- RUND, J. V. & KELLER, P. C. (1970). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2827–2829.
- THEVENET, G. & RODIER, N. (1978a). *Acta Cryst.* B34, 880–882.
- THEVENET, G. & RODIER, N. (1978b). *Acta Cryst.* B34, 1280–1283.
- THEVENET, G., RODIER, N. & KHODADAD, P. (1978). *Acta Cryst.* B34, 2594–2599.
- THEVENET, G., TOFFOLI, P., RODIER, N. & CÉOLIN, R. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2526–2529.

photographs, and the unit-cell dimensions by a least-squares refinement from the setting angles of several reflexions measured at both positive and negative  $\theta$  on a Hilger & Watts Y290 PDP8-controlled four-circle diffractometer. Intensity data were measured by an  $\omega/2\theta$  scan with ordinate analysis (Watson, Shotton, Cox & Muirhead, 1970) using Mo K $\alpha$  radiation from a graphite monochromator. Reflexions with  $I < 3\sigma(I)$  or displaced by more than 0.15° from their predicted positions were eliminated from the data sets. Lorentz and polarization corrections were applied.

Structures (2) and (3) were easily solved with *MULTAN* (Woolfson, 1976) and (1) was solved from the Patterson function. Refinement was by a full-matrix