

## Synthèse de Radicaux Libres Nitroxydes Dérivés du Tétraméthyl-2,2,6,6 Tétra- hydropyridine-1,2,3,6; Structure de l'Epoxy-3,4 Tétraméthyl-2,2,6,6 Pipéridine-oxyle, $C_9H_{16}NO_2$

PAR DENISE BORDEAUX, GENEVIÈVE GAGNAIRE, JANINE LAJZÉROWICZ ET GÉRARD COMMANDEUR

*Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Laboratoire de Spectrométrie Physique (associé au CNRS), Boîte  
Postale n° 68, 38042 Saint-Martin-d'Hères CEDEX, France*

(Reçu le 2 février 1983, accepté le 27 juillet 1983)

**Abstract.**  $M_r = 170.23$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 16.517$  (4),  $b = 10.837$  (3),  $c = 11.572$  (3) Å,  $\beta = 110.53$  (2)°,  $Z = 8$  (two independent molecules),  $V = 1940$  Å<sup>3</sup>,  $D_x = 1.164$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.54018$  Å,  $\mu = 0.337$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 744$ ,  $T = 218$  K. Final  $R = 0.09$  for 1935 independent reflections,  $I > 3\sigma(I)$ . The results are unsatisfactory and attempts to improve them did not succeed. The piperidine ring is in a sofa form, and the epoxide ring is *syn* with respect to the nitroxide group and is *cis* fused to the piperidine ring. This compound ('tanépoxy'), the 2,2,6,6-tetramethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridine 1-oxyl ('tanène',  $C_9H_{16}NO$ ,  $M_r = 154$ ) and the 4-chloro-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl ('chlorotane',  $C_9H_{17}ClNO$ ,  $M_r = 190$ ) have been prepared by oxidation of the corresponding amines.

**Introduction.** Dans le cadre d'études cristallographiques de radicaux libres nitroxydes de la série tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine (Bordeaux & Lajzërowicz, 1977; Capiomont, Lajzërowicz & Legrand, 1981; Le Bars-Combe, 1982) nous avons voulu reproduire la synthèse du radical 'tanène' selon la technique décrite dans la littérature (Rozantsev, Golubev & Neiman, 1965; Grob & Krasnobajew, 1964). Cette synthèse (schéma Fig. 1) nous a conduit non pas au tanène seul mais à un mélange tanène, chlorotane et tanépoxy (Fig. 1). Ces trois radicaux ont été séparés et caractérisés. Le tanène a été trouvé liquide à température ambiante (p.f. = 255 K) alors qu'il était signalé comme solide (p.f. = 306 K, Rozantsev *et al.*, 1965). Le tanépoxy n'avait, à notre connaissance jamais été signalé (p.f. = 306 K). Le chlorotane avait été obtenu par une autre technique (Rozantsev *et al.*, 1965). Nous avons entrepris l'étude cristallographique du tanépoxy, car il nous a paru intéressant au point de vue chimique: il semble être le premier exemple de formation simultanée d'une fonction oxiranne et d'une fonction nitroxyde [un autre composé exocyclique nitroxyde époxy a été signalé (Golubev, Neiman & Rozantsev, 1966; Rozantsev, 1970) mais l'époxydation a été faite sur un radical nitroxyde et non sur une amine].

0108-2701/83/121656-04\$01.50

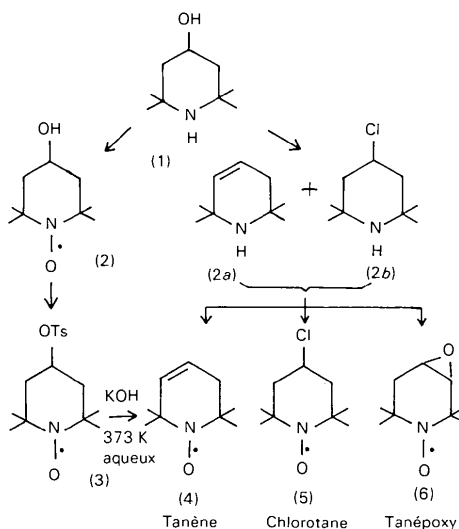


Fig. 1. Schéma des synthèses.

**Partie expérimentale.** Obtention du mélange de tétraméthyl-2,2,6,6 tétrahydropyridine-1,2,3,6 (2a) et de chloro-4 tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine (2b): à 20 g (0,12 M) de tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinol-4 (1) dans 200 ml de benzène sec, sous atmosphère d'azote est ajoutée lentement une solution dans 100 ml de benzène sec de 30 g (0,25 M) de chlorure de thionyle fraîchement distillé sur huile de lin. Après la fin du dégagement de HCl, chauffage à 353 K 3 h, distillation à 383 K jusqu'à obtention d'un résidu solide, refroidissement à 273 K, addition de 50 ml d'eau, de KOH 1M jusqu'à basicité franche, extraction à l'éther, séchage, distillation du solvant, on obtient 6,5 g de produit huileux (rendement 45%). IR (NH- 3300 cm<sup>-1</sup>), RMN (CDCl<sub>3</sub>), 5,5 p.p.m. pour (2a) (2H vinyliques) et 4,13 p.p.m. pour (2b) (H-C-Cl), la proportion (2a)/(2b) est de 40:60.

Obtention et séparation des radicaux tanène, chlorotane et tanépoxy: 2,9 g de produit huileux rouge sont obtenus à partir du mélange d'amines (2a) et (2b) par oxydation selon Brière, Lemaire & Rassat (1965);

par chromatographie sur une colonne d'alumine neutre (activité III), on obtient: par élution au pentane-oxyde d'éthyle (96:4) une fraction huileuse rouge, qui, après distillation moléculaire est caractérisée comme étant le tanène.\* 0,65 g, p.f. = 255 K (306 K, Rozantsev *et al.*, 1965), microanalyse: calculés pour  $C_9H_{16}NO$  C 70,12, H 10,38, N 9,09%; trouvés C 69,99, H 10,41, N 8,89%; IR: 3040, 1660, 810 et  $715\text{ cm}^{-1}$  (groupement vinylique *cis*); RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$  avec diphénylhydrazine) 1,16 p.p.m. (singulet, 6H), 1,28 p.p.m. (singulet, 6H), 2,0 p.p.m. (multiplet, 2H), 5,4 p.p.m. (singulet, 2H vinyliques). RPE (pentane), trois signaux  $a_N = 11,3 \times 10^2\text{ A m}^{-1}$ , puis 1,3 g de cristaux rouges (5) à reflets métalliques, p.f. = 385,5 K (p.f. = 384,5 K, Rozantsev, 1970), enfin au pentane-oxyde d'éthyle (80:20), 0,19 g de cristaux jaune orange (6), p.f. = 306 K; microanalyse: calculés pour  $C_9H_{16}NO_2$  C 63,52, H 9,41, N 8,23; trouvés C 63,61, H 9,39, N 8,25%; IR (KBr): 720 et  $1380\text{ cm}^{-1}$ . L'étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN  $^1H$  à 250 Hz) a été faite en détail et conduit à une conformation de la molécule au niveau des deux carbones asymétriques tout à fait semblable à la conformation à l'état solide donnée par l'étude de la structure (Gagnaire, résultats non publiés).

Les monocristaux de tanépoxy (parallélépipèdes jaune orange) obtenus par sublimation en tube scellé sous vide à 277 K sont fréquemment mâclés [plan de mâcle (100)]; la maille monoclinique étant pseudo-orthorhombique ( $2\cos\beta \sim c$ ), les clichés RX des cristaux mâclés peuvent laisser croire à une symétrie orthorhombique.

Le monocristal utilisé pour la détermination de structure a été soigneusement sélectionné pour écarter tout problème de mâcle; mesures d'intensité faites sur le diffractomètre quatre cercles Siemens de l'Institut Laue-Langevin de Grenoble (Cu  $K\alpha$ ) sur un monocristal de dimensions  $0,57 \times 0,48 \times 0,34\text{ mm}$  à 218 K mis en tube scellé;  $2\theta_{\max} = 110^\circ$  ( $-17 \leq h \leq 15$ ,  $0 \leq k \leq 11$ ,  $0 \leq l \leq 12$ ); réflexions pour contrôle d'intensité: 632,  $\bar{1}53$ ,  $\bar{7}12$  (variations 6% max.) mesurées toutes les 50 réflexions. Intensités de 2437 réflexions indépendantes collectées (2750 mesurées), 1935 retenues pour l'affinement avec  $I > 3\sigma(I)$  [fonction minimisée:  $\sum w(\Delta F)^2$ ], Lp correction, pas de correction d'absorption; méthodes directes [MULTAN80 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980), ORXFLS3 (Busing, Martin & Levy, 1962)] dans les conditions suivantes: paramètres de position et facteurs de température anisotropes variables pour les atomes lourds, paramètres de position calculés et non affinés pour les hydrogènes (facteurs de température isotropes égaux à ceux des carbones auxquels ils sont liés);  $R(F) = 0,090$ ,  $R_w = 0,092$ ,  $S = 1,79$ , pondération

\* Obtenu également par une autre technique; voir Fig. 1, étapes (1), (2), (3).

unité. Origine des facteurs de diffusion: *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 1.0$  [sauf pour C(3) et C(4), 2.0], série différence finale:  $\Delta\rho \leq |0.6| e \text{ \AA}^{-3}$ .

**Discussion.** Le Tableau 1 donne les paramètres atomiques, le Tableau 2 les distances et angles interatomiques.\*

Les modèles moléculaires trouvés pour A et B (très proches) ne sont pas très satisfaisants (une première collecte d'intensités à température ambiante avait donné des résultats médiocres, l'utilisation des données à 218 K n'a guère amélioré ces résultats): pour la molécule A les liaisons C(2)–C(9) et C(2)–C(10) valent 1,49 et 1,48 Å, les liaisons C(3)–O(12) valent pour A et B 1,62 et 1,54 Å contrairement à la géométrie habituelle du cycle époxy [distances variant de 1,41 à 1,49 Å (Foces-Foces, Cano & Garcia-Blanco, 1977; Kaftory, 1978, 1979)]. Sur une projection 'Fourier différence' après l'affinement isotrope ( $R = 0,12$ ), nous avons relevé quelques pics résiduels; les deux plus importants ont des intensités équivalentes à celles des pics d'hydrogène présents. Ces pics résiduels sont proches des sites moléculaires; pour essayer de justifier leur présence et améliorer les résultats nous avons testé les deux hypothèses suivantes:

–Un désordre énantiomérique sur les sites moléculaires (soit sur le site A ou le site B, soit sur les deux). En effet, les molécules de chiralité différente se superposent relativement bien, l'hypothèse d'une 'solution solide' partielle est envisageable (Foulon, Baert & Fouret, 1979). Nous avons utilisé le programme ORION (André, Fourme & Renaud, 1971) qui traite les molécules comme des blocs et permet d'affiner leurs positions et leurs taux d'occupation. Les résultats obtenus ne permettent pas de retenir cette hypothèse.

–Le cristal, malgré nos précautions, serait légèrement mâclé. Aux intensités mesurées, nous avons soustrait différents pourcentages des intensités calculées pour un cristal en position de mâcle par rapport au cristal étudié: l'affinement, là non plus, n'a apporté aucune amélioration.

Signalons que des mesures calorimétriques n'ont mis en évidence aucune anomalie qui pourrait indiquer l'existence d'un désordre de structure et que l'analyse chimique et l'examen de la structure permettent d'exclure toute présence de molécules de solvant dans les cristaux.

Néanmoins, malgré la mauvaise qualité des résultats, on peut considérer que les deux molécules indépen-

\* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes, et des coordonnées atomiques des atomes d'hydrogène non affinés ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38756:15 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.

dantes *A* et *B* ont des géométries très semblables. Le cycle, pour les deux molécules (Fig. 2), peut être décrit en considérant:

– Soit le plan des quatre atomes C(2), C(3), C(4), C(5) (distances maxima des atomes au plan 0,01 Å); O(6) et N(1) se trouvent respectivement à 0,55 et 0,25 Å, le cycle est 'sofa' déformé.

– Soit le plan des six atomes C(2), C(3), C(4), C(6), N(1) et O(11) (distances maxima des atomes au plan 0,07 Å). C(5) le seul atome non substitué du cycle se trouve à 0,4 Å de ce plan.

Les angles dièdres entre le cycle époxy et les plans C(3)–C(4)–C(5) et C(2)–C(3)–C(4) sont égaux à 82 et 85° pour *A*, 76 et 81° pour *B*. Le groupement  $\begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{matrix} \text{NO}$  est légèrement pyramidal; l'angle  $\alpha$  de N–O avec le plan C–N–C est de 8,4° pour *A* et 8,6° pour *B*, ces valeurs sont nettement inférieures aux valeurs

trouvées pour les radicaux nitroxydes pipéridiniques forme 'chaise' (Berliner, 1976). Les distances N–O valent 1,28 Å et les angles C–N–C 127°.

La structure (Fig. 3) peut se décrire comme l'empilement de deux feuillets moléculaires, parallèles au plan *bc*, l'un constitué de molécules de type *A*, l'autre de molécules de type *B*; les molécules d'un feuillet se déduisant par centres de symétrie, axes 2<sub>1</sub> et translations *b* et *c*; les arrangements moléculaires des deux feuillets sont très semblables (les distances intermoléculaires ne présentent aucune valeur anormale).

Nous remercions vivement M d'Assenza du Laboratoire de Spectrométrie Physique, qui a participé aux mesures sur le diffractomètre Siemens de l'Institut Laue–Langevin de Grenoble.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques* ( $\times 10^4$ ) *pour les atomes lourds, avec les déviations standards entre parenthèses, et les*  $B_{\text{eq}}$  (Å<sup>2</sup>)

$$B_{\text{eq}} = 8\pi^2(U_1U_2U_3)^{2/3} \text{ (Ahmed, 1979) pour les deux molécules indépendantes } A \text{ et } B.$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}$	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}$
	Molécule <i>A</i>				Molécule <i>B</i>			
O(11)	4136 (3)	1659 (4)	6357 (4)	4,7	9120 (3)	1526 (5)	2896 (5)	5,2
N(1)	3979 (3)	2506 (5)	7020 (5)	3,5	8990 (3)	2380 (5)	2090 (5)	3,5
C(2)	4621 (4)	3517 (6)	7419 (6)	3,9	8131 (4)	2385 (6)	1115 (6)	3,5
C(3)	4350 (6)	4500 (8)	8097 (9)	6,3	8013 (4)	3483 (8)	282 (7)	5,0
C(4)	3593 (4)	4400 (7)	8454 (7)	4,7	8688 (5)	4297 (7)	318 (7)	5,3
C(5)	3105 (5)	3274 (8)	8193 (8)	5,8	9581 (5)	4014 (7)	1152 (7)	5,7
C(6)	3117 (4)	2457 (6)	7166 (6)	3,5	9660 (4)	3343 (6)	2334 (6)	4,0
C(7)	2436 (4)	2776 (8)	5932 (6)	5,1	9603 (6)	4194 (8)	3336 (8)	4,6
C(8)	2976 (5)	1133 (8)	7499 (9)	6,2	10546 (5)	2704 (9)	2780 (9)	7,0
C(9)	4695 (6)	4136 (9)	6307 (8)	7,4	8044 (5)	1220 (8)	359 (8)	5,9
C(10)	5453 (5)	3001 (9)	8230 (9)	7,0	7447 (4)	2405 (7)	1729 (7)	4,8
O(12)	3399 (4)	5040 (5)	7322 (5)	6,9	8160 (4)	4740 (5)	942 (6)	5,9

Tableau 2. *Distances interatomiques, angles de liaison (avec les déviations standards entre parenthèses) et angles dièdres*

Distances (Å)			Angles (°)		
	<i>A</i>	<i>B</i>		<i>A</i>	<i>B</i>
N(1)–O(11)	1,279 (6)	1,278 (6)	O(11)–N(1)–C(2)	116,4 (5)	115,6 (5)
N(1)–C(2)	1,481 (7)	1,470 (7)	O(11)–N(1)–C(6)	116,3 (5)	116,7 (5)
N(1)–C(6)	1,492 (7)	1,475 (7)	C(2)–N(1)–C(6)	126,7 (5)	127,0 (5)
C(2)–C(10)	1,476 (10)	1,531 (9)	C(10)–C(2)–N(1)	108,9 (6)	108,3 (5)
C(2)–C(3)	1,483 (10)	1,501 (9)	C(10)–C(2)–C(3)	108,7 (7)	109,6 (5)
C(2)–C(9)	1,493 (10)	1,514 (9)	C(10)–C(2)–C(9)	112,3 (7)	110,1 (6)
C(3)–C(4)	1,452 (10)	1,411 (10)	N(1)–C(2)–C(3)	112,3 (5)	111,7 (5)
C(3)–O(12)	1,621 (10)	1,539 (9)	N(1)–C(2)–C(9)	109,2 (6)	108,1 (5)
C(4)–O(12)	1,418 (9)	1,399 (8)	C(3)–C(2)–C(9)	105,4 (7)	109,0 (6)
C(4)–C(5)	1,435 (10)	1,484 (10)	C(4)–C(3)–C(2)	123,2 (6)	123,5 (6)
C(5)–C(6)	1,489 (9)	1,514 (9)	C(4)–C(3)–O(12)	54,6 (4)	56,4 (5)
C(6)–C(7)	1,516 (9)	1,511 (10)	C(2)–C(3)–O(12)	112,3 (6)	114,9 (6)
C(6)–C(8)	1,524 (10)	1,534 (10)	O(12)–C(4)–C(5)	107,1 (6)	113,1 (7)
			O(12)–C(4)–C(3)	68,8 (6)	66,4 (5)
Angles dièdres (°)			C(5)–C(4)–C(3)	118,7 (6)	119,1 (6)
	<i>A</i>	<i>B</i>	C(4)–C(5)–C(6)	120,6 (7)	116,0 (6)
C(6)–N(1)–C(2)–C(3)	4	4	C(5)–C(6)–N(1)	110,5 (5)	110,2 (5)
N(1)–C(2)–C(3)–C(4)	7	9	C(5)–C(6)–C(7)	113,7 (6)	113,0 (6)
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	3	5	C(5)–C(6)–C(8)	108,1 (6)	106,9 (6)
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	–25	–32	N(1)–C(6)–C(7)	107,9 (5)	109,5 (6)
C(4)–C(5)–C(6)–N(1)	33	41	N(1)–C(6)–C(8)	107,4 (5)	108,0 (6)
C(5)–C(6)–N(1)–C(2)	–23	–29	C(7)–C(6)–C(8)	108,9 (6)	109,0 (6)
			C(4)–O(12)–C(3)	56,6 (4)	57,2 (4)

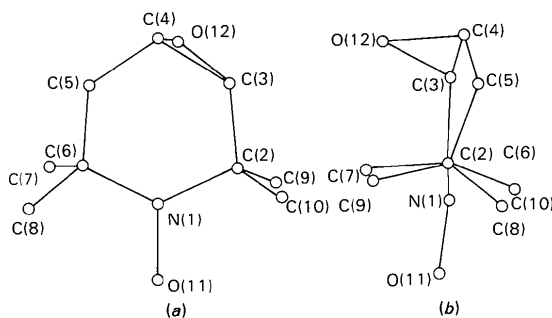


Fig. 2. La numérotation choisie pour désigner les atomes de l'unité asymétrique est précisée sur cette figure. Molécule tanépoxy A (les atomes sont représentés par des sphères de rayon arbitraire). (a) Projection sur le plan C(2)–N(1)–C(6). (b) Projection perpendiculaire à (a).

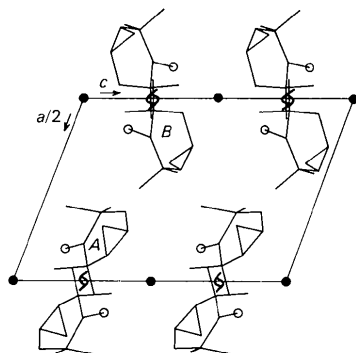


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan (010). o: oxygènes de la liaison N–O.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 1659–1661

## Stereochemical Studies of Oligomers. VI.\* 2,4-Pentanediyil Bis(*m*-chlorobenzoate), C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

BY GABRIELE BOCELLI

*Centro di Studio per la Strutturistica Diffraattometrica del CNR, Via M. D'Azeglio 85, 43100 Parma, Italy*

AND MARIE FLORENCE GRENIER-LOUSTALOT

*Institut Universitaire de Recherche Scientifique, Avenue Philippon, 64000 Pau, France*

(Received 2 March 1983; accepted 11 July 1983)

**Abstract.**  $M_r = 381.3$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.115$  (3),  $b = 10.743$  (2),  $c = 9.124$  (2) Å,  $\alpha = 109.1$  (3),  $\beta = 97.2$  (2),  $\gamma = 65.2^\circ$ ,  $V = 934.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 1.36$  g cm<sup>-3</sup>, Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418$  Å,  $\mu = 33.48$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 396$ ,  $T = 298$  K,  $R = 0.053$  for 1953 observed reflections. The propylenic fragment of the chain shows the *gauche-gauche* conformation and the two

phenyl rings are on opposite sides with respect to the chain.

**Introduction.** In preceding papers (Bocelli & Grenier-Loustalot, 1982, 1983 *a,b*) we have analyzed oligomers in which the aliphatic chain was influenced by pendant methyls. In the present case we are interested in studying the conformational changes of the chain as a result of halogen substituents on the aromatic rings.

\* Part V: Bocelli & Grenier-Loustalot (1983b).

### Références

- AHMED, F. R. (1979). Communication privée.  
 ANDRÉ, D., FOURME, R. & RENAUD, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2371–2380.  
 BERLINER, L. J. (1976). *Spin Labeling*, pp. 239–246. New York: Academic Press.  
 BORDEAUX, D. & LAJZEROWICZ, J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1837–1840.  
 BRIÈRE, R., LEMAIRE, H. & RASSAT, A. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3273–3283.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORXFLS 3*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 CAPIOMONT, A., LAJZEROWICZ, J. & LEGRAND, J. F. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1557–1560.  
 FOCES-FOCES, C., CANO, F. H. & GARCÍA-BLANCO, S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3521–3524.  
 FOULON, M., BAERT, F. & FOURET, R. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 683–688.  
 GOLUBEV, V. A., NEIMAN, M. B. & ROZANTSEV, E. G. (1966). *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* pp. 343–345.  
 GROB, G. A. & KRASNOBAJEV, V. (1964). *Helv. Chim. Acta*, **47**, n° 240–241, 2145–2154.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.  
 KAFTORY, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 952–954.  
 KAFTORY, M. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1637–1642.  
 LE BARS-COMBE, M. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2749–2751.  
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.  
 ROZANTSEV, E. G. (1970). *Free Nitroxyl Radicals*, pp. 218, 221. New York, London: Plenum Press.  
 ROZANTSEV, E. G., GOLUBEV, V. A. & NEIMAN, M. B. (1965). *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* (2), pp. 391–393.