

**Structures Cristallines et Moléculaires de Deux Macrocycles Bisanthracéniques:
L'Hexaoxa-1,4,7,22,25,28 [7.7](9,10)anthracénophane (AA33) et l'Octaoxa-
1,4,7,10,25,28,31,34 [10.10](9,10)anthracénophane (AA44)**

PAR GÉRARD GUINAND ET PIERRE MARSAU

Laboratoire de Cristallographie et Physique Cristalline, UA 144, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence CEDEX, France

ET HENRI BOUAS-LAURENT, ALAIN CASTELLAN, JEAN-PIERRE DESVERGNE ET MARIE-HÉLÈNE RIFFAUD

Laboratoire de Chimie Organique, Photophysique et Photochimie Moléculaire, UA 348, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence CEDEX, France

(Reçu le 15 décembre 1985, accepté le 27 janvier 1986)

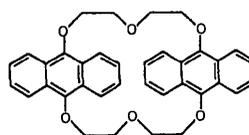
Abstract. Compound AA33: $C_{36}H_{32}O_6$, $M_r = 560.7$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 14.468$ (5), $b = 12.713$ (3), $c = 15.889$ (6) Å, $\beta = 92.99$ (3)°, $V = 2918$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.28$ g cm⁻³, $\mu = 7.07$ cm⁻¹, $F(000) = 1184$, $T = 298$ K, final $R = 0.056$, $wR = 0.060$ for 2098 reflexions. The crystals were grown from a methylene chloride solution. The molecular structure shows a mutual non-parallel orientation for the two anthracenic rings and some degree of disorder for one of the two lateral chains. Compound AA44: $C_{40}H_{40}O_8$, $M_r = 648.7$, monoclinic, $C2/c$, $a = 20.561$ (4), $b = 7.542$ (2), $c = 25.616$ (5) Å, $\beta = 123.25$ (1)°, $V = 3321.9$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.30$ g cm⁻³, $\mu = 7.39$ cm⁻¹, $F(000) = 1376$, $T = 298$ K, final $R = 0.031$, $wR = 0.032$ for 1432 reflexions. The crystals were grown from a petroleum ether–methylene chloride solution. The molecular structure shows a partial stacking of the anthracene rings with an interplanar distance of 3.47 Å. The molecule is centrosymmetric. Data for both molecules were collected using $\lambda(Cu K\alpha) = 1.5405$ Å, with a graphite monochromator.

Introduction. L'étude structurale de ces composés s'inscrit dans un programme général de recherches de systèmes macrocycliques, fluorescents et photoréactifs, présentant des propriétés complexantes vis-à-vis des cations ou des molécules neutres (Vögtle, 1981; Pedersen, 1967*a,b*; Vögtle & Weber, 1984; Konopelski *et al.*, 1985; Castellan, Daney, Desvergne, Riffaud & Bouas-Laurent, 1983). Les composés désignés par AAnn ($n = 3,4$) contiennent chacun deux chromophores anthracéniques, ceux-ci présentant une fluorescence double (monomère et excimère) ainsi qu'une photoréactivité caractéristique et sont reliés par des chaînes à n motifs polyoxyéthylènes.

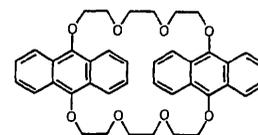
Ces systèmes comportent des sites durs représentés par les atomes d'oxygènes et des sites mous constitués par les noyaux aromatiques. Leur aptitude à complexer

des cations mous ou durs doit être fonction de la proportion relative des deux types de sites et de la mobilité conformationnelle. La présence dans le macrocycle AA44 de deux chaînes à quatre atomes d'oxygène laisse espérer la formation de complexes de cations à faible rayon ionique, par analogie avec l'éther couronne 12-C-4 qui complexe sélectivement le cation Li⁺.

Au contraire le macrocycle AA33 qui contient deux ensembles à trois atomes d'oxygène doit manifester une plus grande affinité pour les cations mous comme Ag⁺ (Pedersen, 1967*a,b*; Vögtle, 1981; Pierre, Baret, Chautemps & Armand, 1981; Hee Chol Kang, Hanson, Eaton & Boekelheide, 1985).



AA33



AA44

Partie expérimentale. *Composé AA33.* Cristaux de 0,1 × 0,3 × 0,5 mm obtenus par solubilisation dans le chlorure de méthylène et évaporation lente à température ambiante. Diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius; $\lambda(Cu K\alpha) = 1,5405$ Å avec monochromateur en graphite. Paramètres de maille à partir de 25 réflexions telles que $6^\circ < \theta < 17^\circ$. 4139 réflexions dont 2098 telles que $I > 3\sigma(I)$. Balayage ω , θ tel que $(1,5 + 0,15 \text{ tg } \theta)^\circ$. Ouverture du compteur: $(1,5 + 0,5 \text{ tg } \theta)$ mm. Stabilité vérifiée toutes les 5400 s sur les réflexions 040 et 102. Positionnement vérifié toutes les 150 réflexions. Pas de correction d'absorption. $0 < h < 16$, $0 < k < 14$, $-17 < l < 17$. $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0,56$ Å⁻¹. Pondération absolue: $w = 1/\sigma^2(F_o)$. $R = 0,056$; $wR = 0,060$; $S = 2,14$; $|\Delta\rho_{\max}| < 0,3$ e Å⁻³; $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,3$. L'agitation thermique moyenne élevée

limite le nombre de réflexions mesurables (θ_{\max} exploitable de l'ordre de 50°), en conséquence le rapport du nombre de réflexions au nombre de paramètres affinés est 3,8. En outre, le désordre affectant une des chaînes latérales a conduit à donner à deux atomes (C et O), en position statistique, un facteur d'occupation de 0,5. Tous ces éléments conduisent à des écarts types importants sur certains paramètres ainsi qu'à une constante S élevée. Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1(a).

Composé AA44. Cristaux de 0,3 × 0,3 × 0,8 mm obtenus par solubilisation dans un mélange en parties égales de chlorure de méthylène et d'éther de pétrole et évaporation lente à température ambiante. Diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius; $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1,5405 \text{ \AA}$ avec monochromateur en graphite. Paramètres de maille à partir de 25 réflexions telles que $6^\circ < \theta < 18^\circ$. 2472 réflexions dont 1422 telles que $I > 3\sigma(I)$. Balayage ω , θ tel que $(2 + 0,15 \text{ tg } \theta)^\circ$. Ouverture du compteur: $(0,9 + 2 \text{ tg } \theta) \text{ mm}$. Stabilité vérifiée sur 204 et 316 toutes les 7200 s. Positionnement vérifié sur 514, 313 et 223 toutes les 200 réflexions. Pas de correction d'absorption. $-21 < h < 19$, $0 < k < 8$, $0 < l < 24$; $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0,56 \text{ \AA}^{-1}$; pondération absolue: $w = 1/\sigma^2(F_o)$. $R = 0,031$; $wR = 0,032$; $S = 1,28$; $|\Delta\rho_{\max}| < 0,3 \text{ e \AA}^{-3}$; $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,05$. Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1(b).*

Les deux structures ont été résolues par méthodes directes à l'aide du programme *MULTAN80* (Main *et al.*, 1980). Le traitement des données, l'affinement par moindres carrés (sur F) et l'analyse des résultats à l'aide des programmes habituels du laboratoire (Marsau, 1972). Facteurs de diffusion issus de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, développement polynomial, p. 71), sauf hydrogènes selon Stewart, Davidson & Simpson (1965).

Discussion. Ces deux molécules ne diffèrent que par la longueur des chaînes polyoxyéthyléniques mais ceci réduit fortement la liberté conformationnelle de AA33 comparativement à AA44. Cela se traduit à l'état solide par des conformations moléculaires très différentes (Fig. 1a,b).

Composé AA33. Les deux noyaux anthracéniques ne sont pas parallèles, cette molécule ne présente aucune symétrie (Fig. 2a). La faible longueur des chaînes provoque au sein de celles-ci des tensions qui sont mises en évidence par la déformation systématique des liaisons. Dans la chaîne α (Tableau 2) les angles C—O—C sont en moyenne de 115° alors que les angles

O—C—C valent 106,7; 106,2 et 113,6°. Ces contraintes se traduisent par l'existence de deux conformations limites β et β' pour l'autre chaîne dans lesquelles les

Tableau 1. *Coordonnées en fraction de maille, coefficients d'agitation thermique $B_{\text{éq}}$ et coefficients d'occupation*

$$B_{\text{éq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{\text{éq}}(\text{\AA}^2)$	Occupation
(a) Composé AA33					
O(30)	0,7519 (2)	0,1806 (3)	0,2132 (2)	7,0 (2)	1,0
C(14)	0,6421 (3)	0,2950 (4)	0,2723 (3)	5,6 (3)	1,0
C(9)	0,5750 (3)	0,3159 (4)	0,3342 (3)	5,6 (3)	1,0
C(1)	0,6906 (3)	0,2009 (4)	0,2749 (3)	5,8 (3)	1,0
O(40)	0,8136 (2)	0,5706 (3)	0,4142 (2)	7,8 (2)	1,0
C(2)	0,6749 (3)	0,1236 (4)	0,3351 (3)	5,6 (3)	1,0
C(3)	0,7160 (3)	0,0234 (4)	0,3330 (3)	6,5 (3)	1,0
C(7)	0,6104 (3)	0,1454 (4)	0,3992 (3)	5,6 (3)	1,0
C(10)	0,5235 (3)	0,4106 (4)	0,3287 (3)	6,6 (3)	1,0
O(33)	0,8649 (2)	0,3180 (3)	0,1223 (2)	7,7 (2)	1,0
C(16)	0,8009 (3)	0,6183 (4)	0,2681 (3)	6,3 (3)	1,0
C(21)	0,8326 (3)	0,6073 (4)	0,1840 (3)	6,1 (3)	1,0
C(23)	0,9566 (3)	0,4941 (4)	0,2378 (3)	5,9 (3)	1,0
C(12)	0,6024 (4)	0,4603 (4)	0,2054 (3)	7,5 (3)	1,0
C(8)	0,5657 (3)	0,2419 (4)	0,3989 (3)	5,7 (3)	1,0
C(26)	1,0517 (4)	0,3944 (5)	0,3742 (3)	9,0 (4)	1,0
C(11)	0,5354 (4)	0,4787 (4)	0,2649 (3)	7,6 (3)	1,0
C(28)	0,9250 (3)	0,5054 (4)	0,3211 (3)	6,1 (3)	1,0
C(15)	0,8469 (3)	0,5637 (4)	0,3338 (3)	6,2 (3)	1,0
O(46)	0,5017 (2)	0,2645 (3)	0,4590 (2)	7,1 (2)	1,0
C(13)	0,6535 (4)	0,3723 (4)	0,2081 (3)	6,6 (3)	1,0
C(19)	0,7103 (4)	0,7269 (4)	0,1350 (4)	8,8 (4)	1,0
C(22)	0,9074 (3)	0,5430 (4)	0,1709 (3)	6,2 (3)	1,0
C(5)	0,6356 (4)	-0,0296 (4)	0,4544 (3)	7,3 (3)	1,0
O(36)	0,9389 (2)	0,5310 (3)	0,0905 (2)	7,4 (2)	1,0
C(25)	1,0828 (4)	0,3858 (5)	0,2922 (4)	8,9 (4)	1,0
C(24)	1,0369 (3)	0,4338 (5)	0,2263 (3)	7,5 (3)	1,0
C(20)	0,7847 (3)	0,6655 (4)	0,1175 (3)	7,3 (3)	1,0
C(4)	0,6978 (4)	-0,0509 (4)	0,3908 (3)	7,2 (3)	1,0
C(6)	0,5945 (3)	0,0639 (4)	0,4584 (3)	6,5 (3)	1,0
C(27)	0,9750 (4)	0,4512 (4)	0,3898 (3)	7,8 (3)	1,0
C(35)	0,8834 (4)	0,4637 (5)	0,0347 (3)	7,9 (3)	1,0
C(41)	0,7486 (5)	0,4863 (6)	0,4280 (3)	11,6 (5)	1,0
C(34)	0,9044 (4)	0,3489 (5)	0,0457 (3)	8,4 (4)	1,0
C(45)	0,5402 (4)	0,2898 (5)	0,5434 (3)	8,2 (4)	1,0
C(32)	0,8956 (4)	0,2198 (4)	0,1548 (3)	8,0 (4)	1,0
C(17)	0,7234 (4)	0,6828 (5)	0,2814 (3)	8,0 (3)	1,0
C(42)	0,7027 (4)	0,4963 (5)	0,5024 (3)	10,3 (4)	1,0
C(18)	0,6800 (4)	0,7347 (4)	0,2178 (4)	9,3 (4)	1,0
C(31)	0,8476 (4)	0,2047 (4)	0,2363 (3)	7,4 (3)	1,0
O(43)	0,6096 (4)	0,4511 (5)	0,5065 (4)	6,6 (4)	0,5
C(44)	0,6289 (7)	0,3518 (11)	0,5380 (5)	8,5 (7)	0,5
C(54)	0,5918 (7)	0,3810 (9)	0,5581 (5)	7,0 (6)	0,5
O(53)	0,6705 (5)	0,3915 (6)	0,5122 (4)	8,0 (4)	0,5
(b) Composé AA44					
C(1)	0,0621 (3)	0,0987 (8)	0,1461 (3)	3,9 (2)	
C(2)	0,1003 (3)	-0,0294 (8)	0,1933 (3)	3,7 (2)	
C(3)	0,0871 (4)	-0,0489 (9)	0,2422 (3)	4,5 (3)	
C(4)	0,1239 (4)	-0,1761 (9)	0,2862 (3)	5,1 (3)	
C(5)	0,1787 (4)	-0,2879 (9)	0,2861 (3)	5,0 (3)	
C(6)	0,1936 (3)	-0,2736 (8)	0,2411 (3)	4,3 (2)	
C(7)	0,1542 (3)	-0,1467 (7)	0,1919 (3)	3,6 (2)	
C(8)	0,1655 (3)	-0,1319 (7)	0,1433 (3)	3,5 (2)	
C(9)	0,1266 (3)	-0,0044 (7)	0,0961 (3)	3,6 (2)	
C(10)	0,1366 (4)	0,0080 (8)	0,0455 (3)	4,3 (3)	
C(11)	0,0974 (4)	0,1303 (9)	-0,0004 (3)	4,9 (3)	
C(12)	0,0447 (4)	0,2473 (9)	0,0016 (3)	5,2 (3)	
C(13)	0,0327 (4)	0,2389 (8)	0,0478 (3)	4,6 (3)	
C(14)	0,0735 (3)	0,1144 (7)	0,0977 (3)	3,7 (2)	
O(30)	0,0087 (2)	0,2087 (5)	0,1473 (2)	4,7 (2)	
C(31)	0,0401 (4)	0,3799 (9)	0,1754 (3)	5,0 (3)	
C(32)	-0,0243 (4)	0,4880 (9)	0,1704 (3)	5,2 (3)	
O(33)	-0,0824 (3)	0,5328 (6)	0,1084 (2)	5,1 (2)	
C(34)	-0,1490 (4)	0,4186 (9)	0,0811 (3)	4,9 (3)	
C(35)	-0,2047 (4)	0,4763 (9)	0,0152 (3)	4,6 (3)	
O(36)	-0,1776 (2)	0,4170 (6)	-0,0220 (2)	4,4 (2)	
C(37)	-0,2222 (4)	0,4868 (8)	-0,0834 (3)	4,3 (3)	
C(38)	-0,1898 (4)	0,4199 (8)	-0,1194 (3)	4,5 (3)	
O(39)	-0,2181 (2)	0,2414 (5)	-0,1411 (2)	4,1 (2)	

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42803: 47 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.

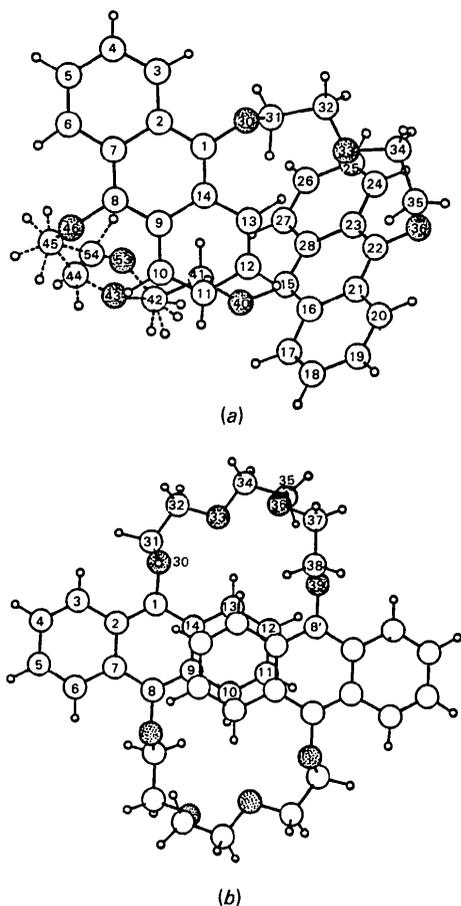


Fig. 1. Projections (a) de AA33 et (b) de AA44 sur le plan moyen d'un noyau anthracénique [programme *SNOOPI* (Davies, 1983)].

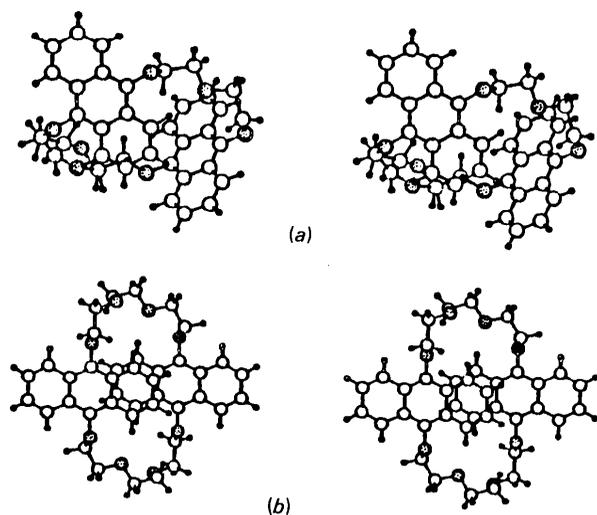


Fig. 2. Vues stéréoscopiques (a) de AA33 et (b) de AA44 [programme *SNOOPI* (Davies, 1983)].

Tableau 2. Longueurs (Å) et angles (°) de liaison dans les chaînes polyoxyéthyléniques

Les chaînes statistiques β et β' de AA33 correspondent aux atomes 40,41,42,43,44,45,46 d'une part et 40,41,42,53,54,45,46 d'autre part.

	AA33		AA44
	Chaîne α	Chaîne β/β'	
C(1)—O(30)—C(31)	115,0 (4)	110,5 (4)	113,5 (2)
O(30)—C(31)—C(32)	106,7 (4)	113,8 (5)	108,2 (2)
C(31)—C(32)—O(33)	106,0 (4)	118,7/100,5 (5)	112,8 (2)
C(32)—O(33)—C(34)	115,0 (4)	101,8/115,4 (7)	113,5 (2)
O(33)—C(34)—C(35)	106,2 (4)	109,9/116,1 (8)	108,0 (2)
C(34)—C(35)—O(36)	113,6 (4)	110,2/120,8 (6)	109,1 (2)
C(35)—O(36)—C(37)	—	—	111,9 (2)
O(36)—C(37)—C(38)	—	—	108,8 (2)
C(37)—C(38)—O(39)	—	—	109,1 (2)
C(35)—O(36)—C(22)	115,4 (4)	116,1 (4)	114,2 (2)
C(38)—O(39)—C(8')			
C(1)—O(30)	1,381 (6)	1,391 (6)	1,392 (2)
O(30)—C(31)	1,446 (6)	1,451 (7)	1,446 (3)
C(31)—C(32)	1,513 (7)	1,392 (9)	1,500 (3)
C(32)—O(33)	1,413 (6)	1,468/1,422 (9)	1,408 (3)
O(33)—C(34)	1,426 (6)	1,382/1,389 (12)	1,435 (3)
C(34)—C(35)	1,500 (8)	1,513/1,392 (12)	1,496 (3)
C(35)—O(36)	1,446 (6)	1,461 (6)	1,414 (3)
O(36)—C(37)	—	—	1,419 (3)
C(37)—C(38)	—	—	1,491 (3)
C(38)—O(39)	—	—	1,451 (3)
O(36)—C(22)	1,387 (6)		1,387 (3)
O(39)—C(8')			

déformations sont moins régulièrement réparties. (Une tentative d'affinement en utilisant deux molécules indépendantes dans le groupe d'espace *Pc* s'est révélée non satisfaisante.) Ainsi les angles voisins des valeurs habituelles à une extrémité de la chaîne β (O—C—C 110 et C—O—C 116°) entraînent de forte déformation à l'autre extrémité [C(32)—O(33)—C(34) 101,8 (6) et C(41)—C(42)—C(43) 118,7 (6)°]. En solution l'étude photophysique a mis en évidence une interaction importante entre les noyaux aromatiques, à l'état fondamental comme à l'état excité (Riffaud, 1984). Une étude de la luminescence des cristaux sera nécessaire pour en préciser la nature.

En outre, bien qu'une interaction entre Ag^+ et AA33 ait été observée par spectrométrie électronique en solution méthanolique, nous n'avons jusqu'à présent pas obtenu de bons cristaux du complexe.

Composé AA44. La molécule est centrosymétrique; les plans anthracéniques parallèles se recouvrent par les cycles latéraux; leur distance, 3,47 Å, traduit une interaction faible à l'état solide (Fig. 2b); celle-ci a été détectée par absorption électronique en solution dans le méthanol. Toutefois la fluorescence du cristal est celle d'un monomère, aucun excimère n'a été mis en évidence, sans doute en raison du faible recouvrement des nuages π .

On notera dans le Tableau 2 la valeur moyenne des angles O—C—C [109,3 (2)°] qui correspond à C *sp*³ non déformés. La moyenne des angles C—O—C [113,2 (2)°] est comparable à celle rencontrée dans des molécules analogues [115,6 (Hanson, 1978), 112,5 (Goldberg, 1976), 111,8° Goldberg, 1975].

Deux sites de complexation peuvent être envisagés pour cette molécule, cependant aucun complexe n'a pu être isolé jusqu'à maintenant. Pour envisager un complexe suffisamment stable avec un ion de la taille de Na⁺ il était nécessaire d'agrandir les cavités potentielles en allongeant les chaînes latérales d'un motif $-(CH_2)_2O-$ supplémentaire. C'est ce qui a été réalisé par ailleurs (Bouas-Laurent *et al.*, 1986; Guinand, Marsau, Bouas-Laurent, Castellan, Desvergne & Riffaud, 1986).

Références

- BOUAS-LAURENT, H., CASTELLAN, A., DANAY, M., DESVERGNE, J. P., GUINAND, G., MARSAU, P. & RIFFAUD, M. H. (1986). *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 315–317.
 CASTELLAN, A., DANAY, H., DESVERGNE, J. P., RIFFAUD, M. H. & BOUAS-LAURENT, H. (1983). *Tetrahedron Lett.* **24**, 5215–5218.
 DAVIES, K. (1983). Communication privée.
 GUINAND, G., MARSAU, P., BOUAS-LAURENT, H., CASTELLAN, A., DESVERGNE, J. P. & RIFFAUD, M. H. (1986). *Acta Cryst.* **C42**. Sous presse.
 GOLDBERG, I. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2592–2600.
 GOLDBERG, I. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 41–46.

- HANSON, I. R. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1026–1028.
 HEE CHOL KANG, HANSON, A. W., EATON, B. & BOEKELHEIDE, V. (1985). *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1979–1985.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 KONOPELSKI, J. P., KOTZYBA-HIBERT, F., LEHN, J. M., DESVERGNE, J. P., FAGES, F., CASTELLAN, A. & BOUAS-LAURENT, H. (1985). *J. Chem. Soc.* pp. 433–436.
 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.
 MARSAU, P. (1972). Thèse, Univ. de Bordeaux I.
 PEDERSEN, C. J. (1967a). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2495–2496.
 PEDERSEN, C. J. (1967b). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7017–7036.
 PIERRE, J. L., BARET, P., CHAUTEPS, P. & ARMAND, M. (1981). *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2986–2988.
 RIFFAUD, M. H. (1984). Thèse de 3e cycle, Univ. de Bordeaux I.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 VÖGTLE, F. (1981). *Host-Guest Complex Chemistry*. I. New York: Springer-Verlag.
 VÖGTLE, F. & WEBER, E. (1984). *Host-Guest Complex Chemistry*. III. New York: Springer-Verlag.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 838–840

Dimorphisme de l'Isomère *E* de l'Isonitrosocamphre

PAR RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Lyon I, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918,
69622 Villeurbanne CEDEX, France

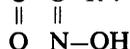
ET ROMUALD BARTNIK ET BOGUSLAWA ORLOWSKA

Université de Łódź, Institut de Chimie, Narutowicza 68, 90–136 Łódź, Pologne

(Reçu le 30 août 1985, accepté le 17 mars 1986)

Abstract. (*E*)-3-Hydroxyimino-1,7,7-trimethylbicyclo-[2.2.1]heptan-2-one, C₁₀H₁₅NO₂. At low temperature the *E* isomer crystallizes in the α phase: very thin flattened crystals, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 7.017$ (1), $b = 11.372$ (2), $c = 12.803$ (2) Å, $V = 1021.6$ (5) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.18$ Mg m⁻³. At room temperature the same *E* isomer crystallizes in the β phase: $M_r = 181.2$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6.867$ (2), $b = 7.141$ (1), $c = 11.440$ (2) Å, $\alpha = 85.40$ (1), $\beta = 77.68$ (2), $\gamma = 70.50$ (2)°, $V = 516.6$ (3) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.17$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.5424$ Å, $\mu = 6.6$ cm⁻¹, $F(000) = 196$. Because crystals of the α phase are very flat, only the β phase can be studied: $T = 295$ K, $R = 0.073$ for 1224 unique reflections. Intermolecular hydrogen bonds in both forms are discussed in connection with IR spectra.

Introduction. Les isomères *E* et *Z* de l'isonitrosocamphre (Fig. 1) ont des propriétés différentes de celles des isomères *E* et *Z* des autres isonitrosocétone du type $R-C-C-R'$. En effet, les deux isomères *E* et *Z*



(Fig. 1) forment des complexes avec les ions métalliques tels que Cu²⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ tandis qu'avec les autres isonitrosocétone ces complexes ne sont formés que par les isomères *E*. Les spectres d'absorption UV des deux isomères *E* et *Z* de l'isonitrosocamphre montrent le même déplacement bathochrome important des bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ lors du passage sous la forme basique, tandis que ce déplacement n'existe que pour les isomères *E* des autres isonitrosocétone (Bartnik & Orłowska, 1985). De même, les spectres IR ne suivent pas les règles