

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*

$$\begin{array}{c} \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{N-OH} \end{array}$$

(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

constatées pour les autres paires d'isomères. Ces observations faisaient douter de la validité des configurations attribuées aux isomères de l'isonitrosocamphre, à partir de leurs seules propriétés chimiques. Nous avons donc déterminé la structure cristalline de l'isomère, décrit dans la littérature, comme étant l'isomère *E*. En fait, ce travail a confirmé les configurations supposées.

Cependant au cours de la préparation des cristaux de l'isomère *E* du DL-isonitrosocamphre (Hassner, Wentworth & Pomerantz, 1963), nous avons observé un phénomène de dimorphisme. Lors de la cristallisation dans l'heptane ou l'hexane par refroidissement, nous avons obtenu la forme α en feuillets très minces. Dans les mêmes solvants, par évaporation lente à température ambiante, nous avons obtenu la forme β en cristaux prismatiques. Ces deux formes ont pratiquement le même point de fusion (400–402 K). Après redissolution dans le solvant de l'une des deux formes on obtient l'une ou l'autre forme selon la température de cristallisation.

La faible épaisseur des cristaux de la forme α (< 0,01 mm) ne permet pas d'enregistrer des intensités diffractées significatives. Seule la variété β a pu être étudiée.

Partie expérimentale. Parallélépipède taillé 0,12 × 0,50 × 0,50 mm; diffractomètre Nonius CAD-4, monochromateur en graphite; paramètres de maille affinés par moindres carrés utilisant 25 réflexions ($14,62 \leq 2\theta \leq 79,16^\circ$). Corrections de Lorentz et de polarisation, absorption ignorée. 1988 réflexions indépendantes examinées en balayage $\omega-1/3\theta$ pour $2 \leq 2\theta \leq 146^\circ$; $-8 \leq h \leq 8$, $-8 \leq k \leq 8$, $0 \leq l \leq 12$. Réflexion de contrôle $\bar{1}22$, variation maximale de 3,1% autour de la valeur moyenne. 1224 réflexions observées, $I > 1,25\sigma(I)$ et $I > 1,3I_{\text{fond}}$. Méthodes directes: programme MULTAN78 (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978). Affinements sur *F*. Atomes H à partir de synthèses ΔF , munis de *B* égal au B_{eq} de l'atome porteur. Itérations finales sur les *x*, *y*, *z* de tous les atomes et les β_{ij} des atomes C, N, O; $wR = 0,115$ avec $w = (a + b|F_o|)^{-2}$, $a = 0,069$, $b = 0,13$ avec $F_o < 8,9$, $a = 0,102$, $b = -0,16$ avec $F_o > 8,9$;

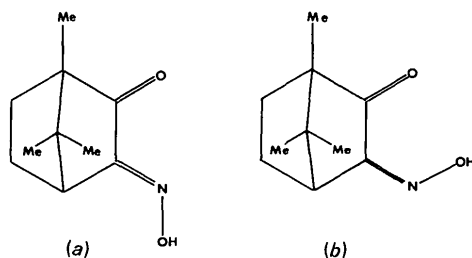


Fig. 1. (a) Isomère *E*, point de fusion 400–402 K. (b) Isomère *Z*, point de fusion 369–370 K.

Tableau 1. Coordonnées relatives affinées et paramètres d'agitation thermique isotrope équivalente des atomes O, N, C

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$ |
|-------|-------------|-------------|-------------|-----------------------------|
| O(1) | −0,3350 (4) | 0,2752 (4) | 0,0090 (2) | 6,1 (2) |
| O(2) | −0,1315 (5) | 0,6366 (4) | −0,2738 (3) | 8,4 (2) |
| N | −0,2934 (4) | 0,4119 (4) | −0,0795 (2) | 5,1 (2) |
| C(1) | −0,1157 (5) | 0,3425 (5) | −0,1483 (3) | 4,9 (2) |
| C(2) | −0,0378 (5) | 0,4686 (5) | −0,2463 (3) | 5,5 (2) |
| C(3) | 0,1831 (6) | 0,3415 (5) | −0,2976 (3) | 6,2 (2) |
| C(4) | 0,3036 (8) | 0,3388 (9) | −0,1895 (5) | 7,8 (3) |
| C(5) | 0,2289 (8) | 0,2086 (8) | −0,0953 (4) | 7,7 (3) |
| C(6) | 0,0590 (5) | 0,1529 (5) | −0,1495 (3) | 5,7 (2) |
| C(7) | 0,1622 (6) | 0,1344 (6) | −0,2794 (3) | 6,9 (2) |
| C(8) | 0,2802 (9) | 0,4124 (5) | −0,4164 (4) | 7,9 (3) |
| C(9) | 0,0087 (10) | 0,1094 (9) | −0,3543 (5) | 8,1 (3) |
| C(10) | 0,3775 (9) | −0,0366 (8) | −0,3052 (5) | 8,8 (3) |

Tableau 2. Principales longueurs (Å) et principaux angles (°) des liaisons intramoléculaires

| | | | |
|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| N—O(1) | 1,401 (4) | C(6)—C(1) | 1,478 (4) |
| C(1)—N | 1,267 (4) | C(6)—C(5) | 1,601 (6) |
| C(2)—O(2) | 1,209 (4) | C(7)—C(3) | 1,527 (6) |
| C(2)—C(1) | 1,502 (5) | C(7)—C(6) | 1,499 (5) |
| C(3)—C(2) | 1,502 (5) | C(8)—C(3) | 1,509 (5) |
| C(4)—C(3) | 1,624 (7) | C(9)—C(7) | 1,554 (7) |
| C(5)—C(4) | 1,487 (8) | C(10)—C(7) | 1,559 (6) |
| O(1)—N—C(1) | 112,5 (3) | N—C(1)—C(2) | 120,8 (3) |
| N—C(1)—C(6) | 133,0 (3) | C(2)—C(1)—C(6) | 106,0 (3) |
| O(2)—C(2)—C(1) | 127,2 (3) | O(2)—C(2)—C(3) | 128,6 (3) |
| C(1)—C(2)—C(3) | 104,2 (3) | C(2)—C(3)—C(4) | 101,7 (3) |
| C(2)—C(3)—C(7) | 101,0 (3) | C(2)—C(3)—C(8) | 114,9 (4) |
| C(4)—C(3)—C(7) | 99,0 (4) | C(4)—C(3)—C(8) | 114,5 (4) |
| C(7)—C(3)—C(8) | 122,5 (4) | C(3)—C(4)—C(5) | 105,2 (3) |
| C(4)—C(5)—C(6) | 103,2 (4) | C(1)—C(6)—C(5) | 104,0 (3) |
| C(1)—C(6)—C(7) | 101,9 (3) | C(5)—C(6)—C(7) | 100,4 (3) |
| C(3)—C(7)—C(6) | 97,7 (3) | C(3)—C(7)—C(9) | 110,8 (4) |
| C(3)—C(7)—C(10) | 113,5 (4) | C(6)—C(7)—C(9) | 109,8 (4) |
| C(6)—C(7)—C(10) | 113,4 (4) | C(9)—C(7)—C(10) | 110,8 (5) |

$S = 1,05$; $(\Delta/\sigma) > 1$ pour les paramètres du carbone méthylique C(9) sauf x , β_{11} , β_{33} , et $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 1,56$ pour *z* de cet atome. Ceci peut être relié à la valeur relativement élevée de *R*, le dimorphisme du composé ayant empêché une mesure des intensités à une température plus basse. Série-différence finale: $-0,11 \leq \Delta\rho \leq 0,17 \text{ e Å}^{-3}$. *f* pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Calculs effectués à l'aide de notre bibliothèque de programmes (Quagliari, Loiseleur & Thomas, 1972).*

Discussion. Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 1 et les principales longueurs et principaux angles des liaisons dans le Tableau 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 42796: 13 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.

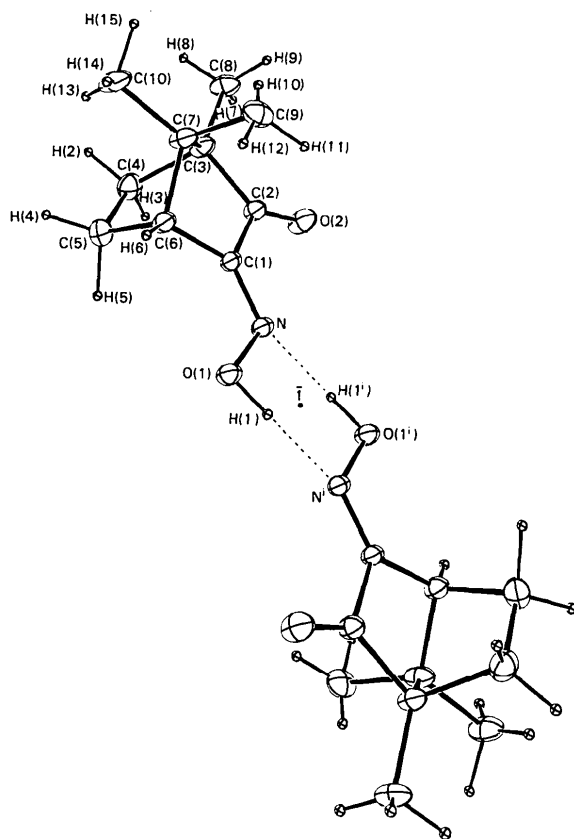


Fig. 2. Paire de molécules de l'isomère *E* de l'isonitrosocamphre, associées par liaisons hydrogène autour d'un centre de symétrie.

La molécule schématisée sur le Fig. 2 (ORTEP; Johnson, 1965) montre clairement qu'il s'agit bien de l'isomère *E* de la Fig. 1. Cette variété β de l'isomère *E* présente un arrangement cristallin où les molécules sont

associées par paires à l'aide de deux liaisons hydrogène équivalentes situées autour du centre de symétrie $-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$: $O(1)-H(1) = 0,91(5)$, $H(1)\cdots N^i = 1,94(6)$, $O(1)\cdots N^i = 2,785(4)$ Å, $O(1)-H(1)\cdots N^i = 153(4)^\circ$ avec $(i) = \bar{x}-1, 1-y, \bar{z}$.

L'existence des deux formes cristallines α et β est due vraisemblablement aux deux possibilités de formation de liaisons hydrogène intermoléculaires à l'état solide: soit $N-O-H\cdots N$ (forme β) soit probablement $N-O-H\cdots O=C$ (forme α). Cela semble compatible avec les spectres d'absorption IR à l'état solide en milieu KBr. En effet pour la forme α les bandes de vibration observées sont: $\bar{\nu}_{OH}$ 3440, $\bar{\nu}_{CO}$ 1738, $\bar{\nu}_{CN}$ 1643 cm^{-1} tandis que pour la forme β les valeurs sont: $\bar{\nu}_{OH}$ 3230, $\bar{\nu}_{CO}$ 1753, $\bar{\nu}_{CN}$ 1665 cm^{-1} . Dans les deux cas les valeurs $\bar{\nu}_{OH}$ sont très différentes de celle correspondant à la vibration d'un OH libre ($\bar{\nu} = 3650$ cm^{-1}) d'où l'existence de liaisons hydrogène. Pour la forme α , on peut imaginer que les molécules sont liées en chaîne, parallèlement à un des axes 2_1 du groupe $P2_12_12_1$.

Références

- BARTNIK, R. & ORLOWSKA, B. (1985). *Pol. J. Chem.* En préparation.
 HASSNER, A., WENTWORTH, W. A. & POMERANTZ, J. H. (1963), *J. Org. Chem.* **28**, 304-306.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, p. 99. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
 QUAGLIERI, P., LOISELEUR, H. & THOMAS, G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2583-2590.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 840-843

Structure of 5,14-Diacetyl-9b,9c,18b,18c-tetrahydrotetrabenzo[*b,b',f,f'*]cyclobuta-[1,2-*d:3,4-d'*]bisazepine

BY TOORU TAGA AND NORIKO YAMAMOTO

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan

AND KAZUO ASHIKAGA AND YASUNORI NISHIJIMA

Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan

(Received 27 November 1985; accepted 3 February 1986)

Abstract. $C_{32}H_{26}N_2O_2 \cdot 2\frac{2}{3}H_2O$, $M_r = 518.6$, trigonal, $R\bar{3}$, $a = 16.477(4)$ Å, $\alpha = 116.8(2)^\circ$, $V = 2019.2$ Å³, $Z = 3$, $D_m = 1.31$, $D_x = 1.280$ Mg m⁻³, $\lambda(Cu K\alpha) =$

1.54178 Å, $\mu = 0.655$ mm⁻¹, $F(000) = 824$, $T = 296$ K, $R = 0.050$ for 1866 observed reflections. The molecule lies on a center of symmetry, and has a