

C(11)	0,4955 (2)	-0,0506 (3)	0,6069 (1)	3,54 (1)
C(12)	0,6937 (2)	-0,0115 (2)	0,5486 (1)	3,45 (5)
O(13)	0,7327 (1)	-0,1109 (2)	0,5145 (1)	5,11 (4)
C(14)	0,8085 (2)	-0,0552 (3)	0,5037 (2)	5,45 (7)
C(15)	0,8168 (2)	0,0703 (3)	0,5295 (2)	5,19 (7)
C(16)	0,7432 (2)	0,1001 (3)	0,5586 (2)	4,59 (6)
C(17)	0,7459 (2)	0,2340 (4)	0,8091 (2)	6,25 (8)
C(18)	0,5315 (2)	0,5195 (3)	0,6448 (2)	7,10 (9)
C(19)	0,4279 (2)	-0,0050 (3)	0,6461 (2)	4,81 (6)
C(20)	0,3713 (2)	-0,1181 (4)	0,6596 (3)	10,0 (1)

Tableau 2. Longueurs (Å), angles des liaisons (°) et écarts-type

N(1)—C(2)	1,335 (3)	C(8)—N(9)	1,314 (3)
N(1)—C(6)	1,334 (3)	C(8)—C(12)	1,437 (4)
C(2)—C(3)	1,366 (3)	N(9)—N(10)	1,406 (3)
C(2)—N(7)	1,438 (3)	N(10)—C(11)	1,297 (3)
C(3)—C(4)	1,387 (4)	C(11)—C(19)	1,478 (4)
C(4)—C(5)	1,383 (4)	C(12)—O(13)	1,367 (3)
C(4)—C(18)	1,506 (4)	C(12)—C(16)	1,346 (4)
C(5)—C(6)	1,381 (4)	O(13)—C(14)	1,388 (4)
C(6)—C(17)	1,503 (4)	C(14)—C(15)	1,312 (4)
N(7)—C(8)	1,357 (3)	C(15)—C(16)	1,419 (4)
N(7)—C(11)	1,393 (3)	C(19)—C(20)	1,483 (5)
C(2)—N(1)—C(6)	116,1 (2)	N(7)—C(8)—C(12)	124,7 (2)
N(1)—C(2)—C(3)	125,9 (2)	N(9)—C(8)—C(12)	124,2 (2)
N(1)—C(2)—N(7)	114,7 (2)	C(8)—N(9)—N(10)	106,3 (2)
C(3)—C(2)—N(7)	119,4 (2)	N(9)—N(10)—C(11)	108,1 (2)
C(2)—C(3)—C(4)	117,6 (2)	N(7)—C(11)—N(10)	109,7 (2)
C(3)—C(4)—C(5)	117,6 (2)	N(7)—C(11)—C(19)	123,0 (2)
C(3)—C(4)—C(18)	120,6 (2)	N(10)—C(11)—C(19)	127,4 (2)
C(5)—C(4)—C(18)	121,8 (2)	C(8)—C(12)—O(13)	114,5 (2)
C(4)—C(5)—C(6)	120,4 (2)	C(8)—C(12)—C(16)	136,4 (2)
N(1)—C(6)—C(5)	122,4 (2)	O(13)—C(12)—C(16)	109,0 (2)
N(1)—C(6)—C(17)	116,6 (2)	C(12)—O(13)—C(14)	106,0 (2)
C(5)—C(6)—C(17)	121,1 (2)	O(13)—C(14)—C(15)	110,7 (3)
C(2)—N(7)—C(8)	128,3 (2)	C(14)—C(15)—C(16)	106,6 (3)
C(2)—N(7)—C(11)	126,8 (2)	C(12)—C(16)—C(15)	107,6 (2)
C(8)—N(7)—C(11)	104,8 (2)	C(11)—C(19)—C(20)	112,9 (3)
N(7)—C(8)—N(9)	111,1 (2)		

Le groupe spatial envisagé initialement pour ce composé est le groupe $C2/m$. En effet, certaines réflexions $h0l$ pour lesquelles $l = 2n + 1$ ont des intensités non nulles parfois supérieures à trois fois l'écart-type. L'hypothèse proposée pour expliquer ces faits est la suivante: le cristal utilisé pourrait être formé de deux échantillons de volumes très différents accolés par la face (010). L'axe a de l'un serait superposé à l'axe c de l'autre et les axes b auraient des sens opposés. On remarque, par exemple, que les valeurs de θ pour les réflexions $h00$ avec $h = 2n$ sont relativement voisines, lorsque $4 \leq h \leq 12$, de celles que l'on obtient pour les réflexions $00l$ avec $l = h + 1 = 2n + 1$. Le rapport des volumes des deux échantillons, déduit de la comparaison des intensités des réflexions $h00$ et $00l$ ($l = h + 1$), serait de l'ordre de 3 à 5%. Tous les calculs ont été effectués avec les programmes du système *SDP* (B. A. Frenz & Associates, Inc., 1982). La structure a été résolue avec le programme *MULTAN* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982) et les Fig. 1 et 2 réalisées avec le programme *ORTEP*

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances C—H, des distances des atomes aux plans moyens, des distances interatomiques intermoléculaires et des angles de torsion ont été déposées aux archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 55448: 16 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre. [Référence de CIF: PA1016]

(Johnson, 1976). Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs de température isotropes équivalents sont rapportés dans le Tableau 1, les longueurs et les angles des liaisons dans le Tableau 2. La Fig. 1 représente la molécule et indique les numéros attribués à ses atomes et les lettres utilisées pour désigner les cycles qu'elle contient.

Références

- B. A. Frenz & Associates, Inc. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, EU.
- Bak, B., Hansen-Nygaard, L. & Rastrup-Andersen, J. (1958). *J. Mol. Spectrosc.* **2**, 361–368.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Main, P., Fiske, S. J., Hull, S. E., Lessinger, L., Germain, G., Declercq, J.-P. & Woolfson, M. M. (1982). *MULTAN 11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
- Stout, G. L. & Jensen, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*. Londres: Macmillan.

Acta Cryst. (1993). **C49**, 163–165

2,5,*N,N'*-Tétra-*tert*-butyl-*p*-phénylène-diaminoxyl

N. RODIER

Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, 5 Rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

M. DVOLAITZKY ET A. RASSAT

Laboratoire d'Activation moléculaire, URA CNRS 1110, Ecole Normale Supérieure, 24 Rue Lhomond, 75231 Paris CEDEX, France

V. AGAFONOV ET R. CEOLIN

Laboratoire de Chimie physique, Faculté de Pharmacie, 2 Bis Boulevard Tonnelé, 37042 Tours CEDEX, France

(Reçu le 21 avril 1992, accepté le 10 août 1992)

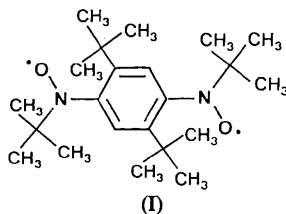
Abstract

The molecule of the title compound is made of two asymmetric units related by a centre of symmetry and exhibits a *trans* conformation. The aromatic ring is elongated along the C(8)—C(8') [(i) $1 - x, 1 - y, 1 - z$] direction owing to steric hindrance and substituents on two contiguous C atoms are pushed apart from one another. The distance from an N atom to the aromatic ring plane is 0.105 (1) Å and that

between the two N atoms of a molecule is 5.639 (2) Å.

Commentaire

Ce composé (I) a été préparé dans le cadre de l'étude des propriétés magnétiques des radicaux nitroxydes (Rassat, 1990; Dvolaitzky, Chiarelli & Rassat, 1992). L'encombrement stérique permet d'envisager la formation de deux atropoisomères. L'étude cristallographique a été entreprise dans le but de déterminer la conformation *cis* ou *trans* du composé unique fourni par la synthèse.



Le noyau aromatique est plan; le paramètre χ^2 relatif à son plan moyen *P* est égal à 2. Les angles valenciels endocycliques mesurent 121,0 (1), 114,6 (1) ou 124,4 (1)° selon que leur sommet est C(7), C(8) ou C(9). Ils traduisent l'allongement du cycle dans la direction C(8)—C(8ⁱ) [2,907 (2) Å] et son rétrécissement selon C(9)—C(9ⁱ) [2,698 (2) Å]; (i) 1 - *x*, 1 - *y*, 1 - *z*. Cette déformation s'explique par l'encombrement stérique autour des atomes C(7), C(7ⁱ), C(8) et C(8ⁱ). Il en est de même des valeurs trouvées pour les angles N(5)—C(7)—C(8) et C(7)—C(8)—C(10) [123,2 (1) et 126,9 (1)° respectivement].

Les distances entre O(6) et les atomes C(10), C(12) et C(13) sont comprises entre 3,277 (3) et 3,347 (2) Å. Elles sont donc peu supérieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes de carbone et d'oxygène pour lesquels, selon Bondi (1964), on peut admettre les valeurs suivantes: $r(\text{C}_{\text{aliph}}) = 1,70$ et $r(\text{=O}) = 1,50$ Å. Les angles de torsion O(6)—N(5)—C(7)—C(9) et C(7)—C(8)—C(10)—C(13) [107,9 (2) et 85,3 (2)° respectivement] indiquent les positions de O(6) et de C(13) par rapport au noyau aromatique. C(10) est contenu dans le plan *P* dont N(5) s'écarte de 0,105 (1) Å. O(6) et C(4) sont situés de part et d'autre du plan *P*. Ils en sont distants respectivement de 1,215 (1) et de 2,211 (2) Å. L'angle de torsion C(4)—C(1)—N(5)—O(6) [169,2 (2)°] montre que les liaisons C(1)—C(4) et N(5)—O(6) sont antipériplanaires et que O(6) n'est pas très éloigné du plan bissecteur du dièdre formé par C(3)—C(1)—C(4) et C(2)—C(1)—C(4). O(6)—C(2) mesure 2,972 (3) et O(6)—C(3) 2,771 (3) Å. La distance N(5)—N(5ⁱ) qui sépare les deux atomes d'azote appartenant à la même molécule est égale à 5,639 (2) Å. Entre les atomes d'oxygène O(6) et O(6ⁱ), elle est de

7,126 (2) Å. Les encombrements stériques autour de C(1) et de C(10) peuvent expliquer les légers allongements de N(5)—O(6) et de C(8)—C(10) [1,275 (2) et 1,549 (2) Å respectivement].

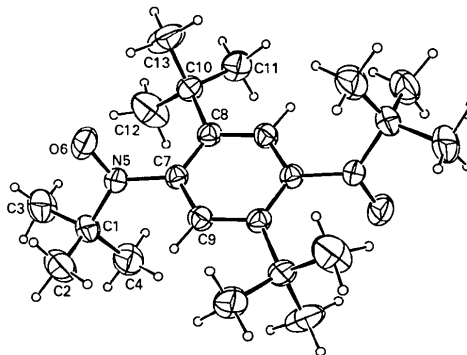


Fig. 1. Dessin de la molécule et numéros attribués à ses atomes.

Partie expérimentale

Données cristallines

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2$
 $M_r = 362,56$
 Monoclinique
 $P2_1/c$
 $a = 10,459 (2) \text{ \AA}$
 $b = 9,887 (2) \text{ \AA}$
 $c = 11,735 (2) \text{ \AA}$
 $\beta = 115,13 (1)^\circ$
 $V = 1098,6 (7) \text{ \AA}^3$
 $Z = 2$
 $D_x = 1,096 \text{ Mg m}^{-3}$
 Radiation: Cu $K\alpha$

$\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
 $\theta = 16,03\text{--}43,09^\circ$
 $\mu = 0,509 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 294 \text{ K}$
 Parallélépipède
 $0,36 \times 0,27 \times 0,18 \text{ mm}$
 Jaune-orangé
 Source du cristal: produit issu de la synthèse

Collection des données

Diffractomètre: Enraf-Nonius CAD-4
 Balayage $\theta/2\theta$
 Pas de correction d'absorption
 1773 réflexions mesurées
 1773 réflexions indépendantes

1591 réflexions observées
 $[I > 3\sigma(I)]$
 $\theta_{\text{max}} = 65^\circ$
 $h = 0 \rightarrow 12$
 $k = 0 \rightarrow 11$
 $l = -13 \rightarrow 12$
 3 réflexions de référence
 fréquence: 120 min
 variation d'intensité: 4,0%

Affinement

Affinement basé sur les F_o , programme à matrice entière
 $R = 0,042$
 $wR = 0,047$
 $S = 1,089$
 1591 réflexions
 176 paramètres
 Les coordonnées des atomes d'hydrogène ont seules été affinées
 $w = \exp 10(\sin\theta/\lambda)^2$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,02$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,17 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,16 \text{ e \AA}^{-3}$
 Correction d'extinction: Stout & Jensen (1968)
 Coefficient d'extinction: $g = 9,4(2) \times 10^{-6}$
 Facteurs de diffusion de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV)

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives, facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents (\AA^2) et écarts-type*

$$B_{\text{eq}} = (4/3)[a^2\beta_{11} + b^2\beta_{22} + c^2\beta_{33} + (ab \cos \gamma)\beta_{12} + (ac \cos \beta)\beta_{13} + (bc \cos \alpha)\beta_{23}].$$

	x	y	z	B_{eq}
C(1)	0,3184 (2)	0,6405 (2)	0,1600 (1)	3,65 (3)
C(2)	0,4323 (2)	0,6514 (3)	0,1113 (2)	5,49 (4)
C(3)	0,1735 (2)	0,6260 (2)	0,0471 (2)	5,23 (4)
C(4)	0,3199 (3)	0,7629 (2)	0,2389 (2)	5,31 (5)
N(5)	0,3424 (1)	0,5138 (1)	0,2368 (1)	2,92 (2)
O(6)	0,3219 (2)	0,4015 (1)	0,1784 (1)	4,86 (3)
C(7)	0,4146 (1)	0,5080 (1)	0,3722 (1)	2,54 (2)
C(8)	0,3560 (1)	0,4492 (1)	0,4474 (1)	2,60 (2)
C(9)	0,5533 (1)	0,5564 (1)	0,4247 (1)	2,78 (2)
C(10)	0,2048 (1)	0,3913 (2)	0,4031 (1)	3,17 (3)
C(11)	0,1601 (1)	0,3861 (2)	0,5118 (2)	4,25 (3)
C(12)	0,0952 (2)	0,4781 (3)	0,3003 (2)	6,40 (5)
C(13)	0,2042 (2)	0,2444 (2)	0,3607 (2)	5,55 (4)

Tableau 2. *Longueurs (\AA), angles des liaisons ($^\circ$) et écarts-type*

C(1)—C(2)	1,529 (3)	C(7)—C(9)	1,398 (2)
C(1)—C(3)	1,538 (2)	C(8)—C(9) ⁱ	1,395 (2)
C(1)—C(4)	1,519 (3)	C(8)—C(10)	1,549 (2)
C(1)—N(5)	1,501 (2)	C(10)—C(11)	1,534 (3)
N(5)—O(6)	1,275 (2)	C(10)—C(12)	1,527 (2)
N(5)—C(7)	1,442 (2)	C(10)—C(13)	1,534 (3)
C(7)—C(8)	1,397 (2)		
C(2)—C(1)—C(3)	108,9 (1)	C(8)—C(7)—C(9)	121,0 (1)
C(2)—C(1)—C(4)	111,3 (2)	C(7)—C(8)—C(9) ⁱ	114,6 (1)
C(2)—C(1)—N(5)	109,0 (1)	C(7)—C(8)—C(10)	126,9 (1)
C(3)—C(1)—C(4)	110,5 (2)	C(9) ⁱ —C(8)—C(10)	118,5 (1)
C(3)—C(1)—N(5)	107,0 (1)	C(7)—C(9)—C(8) ⁱ	124,4 (1)
C(4)—C(1)—N(5)	110,0 (1)	C(8)—C(10)—C(11)	111,2 (1)
C(1)—N(5)—O(6)	117,2 (1)	C(8)—C(10)—C(12)	112,0 (1)
C(1)—N(5)—C(7)	124,8 (1)	C(8)—C(10)—C(13)	108,8 (1)
O(6)—N(5)—C(7)	116,6 (1)	C(11)—C(10)—C(12)	106,5 (1)
N(5)—C(7)—C(8)	123,2 (1)	C(11)—C(10)—C(13)	106,1 (2)
N(5)—C(7)—C(9)	115,6 (1)	C(12)—C(10)—C(13)	112,2 (1)

Code de symétrie: (i) $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

Les facteurs de structure ont subi une correction de décroissance linéaire en fonction du temps. La structure a été résolue avec le programme *MULTAN* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982) et la Fig. 1 réalisée avec le programme *ORTEPII* (Johnson, 1976). Tous les programmes de calcul utilisés appartiennent au système *SDP* (B. A. Frenz & Associates, Inc., 1982). Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs de température isotropes équivalents sont rapportés dans le Tableau 1, les longueurs et les angles des liaisons dans le Tableau 2. Les noms des atomes sont indiqués sur la Fig. 1.

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances C—H, des distances des atomes au plan du cycle, des distances interatomiques intermoléculaires et des angles de torsion ont été déposées aux archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 55442: 13 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre. [Référence de CIF: PA1014]

Références

B. A. Frenz & Associates, Inc. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, EU.

Bondi, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.

Dvolaitzky, M., Chiarelli, R. & Rassat, A. (1992). *Angew. Chem.* Sous presse.

Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.

Main, P., Fiske, S. J., Hull, S. E., Lessinger, L., Germain, G., Declercq, J.-P. & Woolfson, M. M. (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.

Rassat, A. (1990). *Pure Appl. Chem.* **62**, 223–227.

Stout, G. H. & Jensen, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*. Londres: Macmillan.

Acta Cryst. (1993). **C49**, 165–167

Structure of a Cyclotetradecadiene

MARK S. ERICKSON, PAUL J. SCHILLING, FRANK R. FRONCZEK AND STEVEN F. WATKINS*

Department of Chemistry, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana 70803, USA

(Received 6 May 1992; accepted 14 August 1992)

Abstract

In the title compound, (*E,Z*)-tetramethyl 3,8-cyclotetradecadiene-1,1,6,6-tetracarboxylate, the (*E*) and (*Z*) double-bond planes form a dihedral angle of $96.4(3)^\circ$ and their centers lie $4.429(5) \text{\AA}$ apart. The (*E*) C=C bond distance is $1.292(5) \text{\AA}$, and the (*Z*) C=C bond distance is $1.320(6) \text{\AA}$.

Comment

The title compound (1) is one of a series of compounds containing 13- and 14-membered rings recently prepared by a direct cyclization method (Brillon & Deslongchamps, 1987). A structure determination was undertaken in order to confirm the identity of the compound and to determine the conformation of the 14-membered ring. The conformation is approximately rectangular with the corners of the rectangle formed by the (*Z*) double bond, the two methoxycarbonyl-substituted C atoms and the central methylene C atom of the $(\text{CH}_2)_5$ chain. The endocyclic torsion angles are [beginning at the (*Z*) double bond and proceeding by the shortest route toward the (*E*) double bond] $5.3(7)$, $-111.9(5)$, $66.7(4)$, $60.7(4)$, $151.1(4)$, $172.0(4)$, $-114.8(4)$, $54.5(4)$, $64.4(4)$, $-172.0(3)$, $70.3(4)$, $77.2(4)$, $176.4(3)$ and $119.4(5)^\circ$. The planes of the two