

Structure Cristalline du Chlorhydrate d'*O*-Méthylhydroxylamine

PAR A. LAURENT ET C. RÉRAT

Laboratoire de Cristallographie Appliquée, Centre National de la Recherche Scientifique, Bellevue (Seine et Oise), France

(Reçu le 3 Mai 1963)

O-Méthylhydroxylamine hydrochloride, $\text{CH}_3\text{-O-NH}_2\cdot\text{HCl}$, belongs to space group no. 64, *Bbam*, and has the following unit cell: $a = 7.36 \pm 0.02$, $b = 17.95 \pm 0.02$, $c = 6.17 \pm 0.01$ Å, and $Z = 8$ (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.5405$ Å).

The structure has been obtained from electron density projections along the c and a axes. The atomic coordinates have been refined by least squares applied to the 452 reflexions observed with Cu $K\alpha$ radiation. The molecule lies in the mirror plane m . The N-O distance is 1.42 Å.

Introduction

La structure de la molécule d'*O*-méthylhydroxylamine, $\text{CH}_3\text{-O-NH}_2$, a déjà été étudiée par diffraction électronique (Brockway, Beach & Pauling, 1935; Schomaker & Stevenson, 1941). L'étude suivante, effectuée sur le cristal de chlorhydrate par diffraction des rayons X, a permis de préciser les résultats antérieurs.

Étude cristallographique préliminaire

Par évaporation lente de sa solution hydroalcoolique le sel chlorhydrique cristallise en lamelles fragiles. Les cristaux sont hygroscopiques, de sorte que pour les étudier, il a fallu les placer dans des tubes capillaires en verre de Lindemann.

L'étude géométrique de la maille a été effectuée par diagrammes de Weissenberg et diagrammes de cristal oscillant en utilisant le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre.

Les cristaux appartiennent au système orthorhombique et ont pour paramètres:

$$a = 7,36 \pm 0,02, \quad b = 17,95 \pm 0,02, \quad c = 6,17 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

Ces valeurs ont été obtenues à partir des réflexions d'ordre élevé sur les plans réticulaires (100), (010) et (001).

Le volume de la maille est $V = 815 \text{ \AA}^3$.

L'exploration du réseau réciproque par diagrammes d'équi-inclinaison sur chambre de Weissenberg a révélé des extinctions systématiques caractéristiques des groupes n° 41: *Bba2* et n° 64: *Bbam*.

La mesure de la densité du cristal ($D_m = 1,39 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$) s'accorde avec la valeur calculée de la densité en admettant 8 molécules dans la maille ($D_x = 1,38 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$).

On en déduit que les molécules peuvent se trouver, soit en position générale dans le groupe *Bba2*, soit en position spéciale dans le groupe *Bbam*. Dans ce dernier cas, étant donné la configuration que l'on peut donner a priori à la molécule de la base organique, celle-ci ne peut se trouver que dans le plan de symétrie $z = 0$.

Détermination de la structure

Techniques expérimentales

Les intensités des rayons diffractés par le cristal ont été mesurées dans tout l'espace réciproque sur des diagrammes de Weissenberg et de rétigraphe par comparaison visuelle avec une échelle de taches de diffraction étalonnée (méthode des films multiples).

Deux séries de diagrammes ont été effectuées en équi-inclinaison avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, en faisant tourner le cristal successivement autour des axes c (Weissenberg) et a (rétigraphe). Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été appliquées au moyen des abaques de Cochran (1948) pour la première série et de Gay (1954) pour la seconde.

Les observations ont ainsi porté sur les strates d'indice $l \leq 5$ d'une part, (angle d'équi-inclinaison pour $l = 6$: $\varphi_6 = 49^\circ$) et $h \leq 6$ ($\varphi_7 = 47^\circ$) d'autre part.

Le nombre des réflexions indépendantes enregistrées est de 452. Une proportion de 13% des réflexions théoriquement observables avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre n'a pas été observée, ce qui correspond à un angle de Bragg maximum de 73° ($d = 0,806 \text{ \AA}$).

Pour les réflexions observées dans les deux séries de diagrammes (67% des réflexions) la moyenne arithmétique des deux mesures a été adoptée comme valeur expérimentale dans les calculs. Auparavant, l'ajustement à une même échelle des intensités des 13 strates avait été effectué par la méthode des moindres carrés (Rollet & Sparks, 1960). Dans le cas des réseaux à face B centrée et dans les conditions indiquées plus haut, l'application de cette méthode ne conduit pas à un résultat unique. Par suite des extinctions systématiques, les réflexions se trouvent en effet divisées en deux groupes suivant la parité de h (ou l), tels qu'aucune réflexion de l'un ne se trouve sur le même diagramme que les réflexions de l'autre. L'ajustement de ces deux groupes de réflexions à une échelle unique a été effectué ultérieurement.

Détermination proprement dite

Les calculs de séries de Fourier ont été effectués au

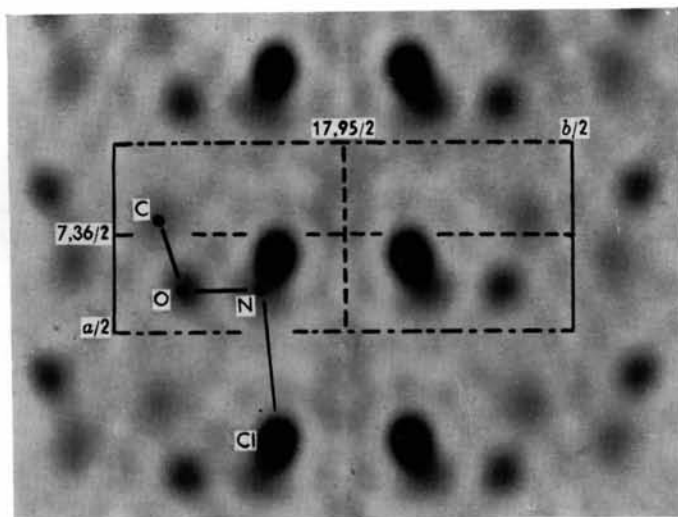


Fig. 1. Projection de la densité électronique suivant l'axe *c*.

Tableau 2 (suite)

h^2	0	2	4	6	8	h^2	1	3	5	7	h^2	0	2	h^2	1	
0	8,7 11,2	6,1 -4,8	0,7 -0,9	0,7 0,2	0,4 -0,9	0	6,0 7,1	4,5 -3,4	0	6,0 7,1	4,5 -3,4	0	6,0 7,1	4,5 -3,4	0	0,6 -0,5
1		6,0 4,9	4,0 -3,2	1,7 1,9	1,0 -2,2	1	1,0 -0,9	1,6 -0,8	3,0 3,2	0,8 -1,7	1		4,3 3,3	1		0,6 -0,5
2		3,0 -1,8	3,0 2,2	1,5 -1,2	0,7 -0,6	2	4,0 1,3	4,2 -3,6	0,4 1,1	0,8 2,2	2		1,4 2,1 1,7	2		2,1 1,2
3			1,9 1,4	2,4 1,9	2,0 -2,3	3	0,9 -0,4	3,2 2,1	3,2 -3,7	0,9 2,6	3		0,5 0,7	3		0,6 -0,3
4		4,0 -3,0	0,5 0,6	1,3 1,1	0,7 0,2	4	6,8 -4,9	3,7 2,3	0,3 -0,3	0,3 -1,2	4		1,7 -2,0	4		4,4 -3,3
5			4,0 -2,6	4,2 3,4	2,1 -2,4	5		2,7 1,6	3,4 -2,7	1,8 2,1	5			5		2,8 1,1
6		5,6 4,2	5,2 -3,8	1,9 1,6	1,0 0,9	6		1,8 1,1	0,6 -0,6	0,4 0,0	6		3,3 3,3	6		1,6 1,0
7			3,5 2,7	3,6 -3,4	2,3 2,8	7		0,6 0,2	0,6 0,0	0,4 -0,2	7			7		0,4 0,1
8		6,7 -6,1	5,1 3,6	1,0 -0,6	1,0 -0,3	8		1,9 1,1	1,0 -1,1	0,4 0,4	8		3,4 -4,3	8		0,8 0,9
9			2,7 -2,2	2,2 2,2	1,6 -1,9	9		0,6 0,0	2,2 1,8	2,9 -3,7	9			9		1,3 -1,5
10		1,4 -1,3	0,7 -0,1	1,2 1,1	0,2	10		4,2 -2,7	2,7 3,3	0,3 -0,7	10		0,6 -0,8	10		0,4 -0,2
11			4,0 -3,1	1,0 0,6	0,6 0,6	11		0,9 0,7	2,3 -2,2	1,9 2,6	11			11		2,0 -2,2
12		5,3 4,2	1,6 -1,7	1,0 -0,6	0,6 0,0	12		4,9 3,5	0,7 -0,5	0,2 -0,3	12		2,8 3,2	12		1,1 -1,4
13			2,8 2,1	3,7 -3,3	1,6 2,9	13		2,1 -1,9	2,1 2,1		13			13		1,4 1,6
14		3,6 -2,5	4,4 3,5	3,4 -2,7		14		0,4 -0,2	1,0 -1,1		14			14		
15			0,6 0,2	3,0 2,6		15		0,8 -0,7	1,3 1,3		15			15		
16		1,7 1,2	2,0 -1,5	1,4 1,2		16		2,8 -2,7			16			16		
17			0,7 0,6	0,6 -0,4		17		1,2 1,4		1 = 5	17			17		
18		0,3 0,9	1,0 -1,1			18					18			18		
19			0,4 1,3		1 = 4	19					19			19		

Affinement de la structure

Une vérification préliminaire partielle, portant sur une centaine de réflexions de l'espace à trois dimensions, a montré un accord satisfaisant entre les valeurs des facteurs de structure observés et calculés (calculs effectués sur machine Bull Gamma AET). Les deux groupes de facteurs de structure (h pair et h impair) ont en même temps été ajustés à l'échelle absolue.

Les calculs d'affinement des positions atomiques par la méthode des moindres carrés appliquée à toutes les réflexions observées ont été faits ensuite sur calculateur IBM 704 en utilisant le programme NYXR2 de Friedlander, Love & Sayre (1955). Ces calculs ont permis de faire passer la valeur du facteur résiduel R de 0,50 à 0,26 ($\sum(F_o - F_c)^2 = 30.500$) après 11 cycles d'affinement sur les coordonnées et les facteurs de température. Cependant la distance O-C étant anormalement grande (1,54 Å) et les paramètres de l'atome de carbone ne convergeant que très lentement (au dernier cycle $\Delta x = 0,0006$, $\Delta y = 0,0002$, $\Delta B = 0,395$ Å²) ces résultats ne furent pas jugés satisfaisants.

Après un certain nombre d'essais effectués dans l'espace à deux dimensions sur les réflexions $hk0$ avec un calculateur moins important (CAB 500 de la Société SEPSEA), la cause probable de cet échec fut attribuée au fait que le programme NYXR2 procède

par approximation diagonale de la matrice des moindres carrés. Les calculs ont alors été repris sur calculateur IBM 704 avec le programme de Busing & Levy qui utilise la matrice complète (1962). Après trois cycles d'affinement sur les deux facteurs d'échelle et les positions atomiques puis quatre cycles sur les positions atomiques et les facteurs de température isotropes, les paramètres étaient convenablement stabilisés (Tableau 1).

Le facteur résiduel final est $R = 0,276$ ($\sum(F_o - F_c)^2 = 29.700$).

Les facteurs de structure calculés et observés sont donnés dans le Tableau 2.

Description de la structure*Molécule de chlorhydrate d'O-méthylhydroxylamine*

Liaisons covalentes (Fig. 2). La molécule est plane.

Les distances interatomiques et les angles valentiels ont les valeurs indiquées sur la Fig. 2. Le Tableau 3 donne la comparaison avec les résultats de la diffraction électronique.

La longueur de la liaison N-O est voisine de celles que l'on trouve dans l'hydroxylamine, 1,47 Å (Meyers & Lipscomb, 1955), le triméthylaminoxyde, 1,44 Å (Rundle, 1950), le chlorhydrate d'hydroxylamine,

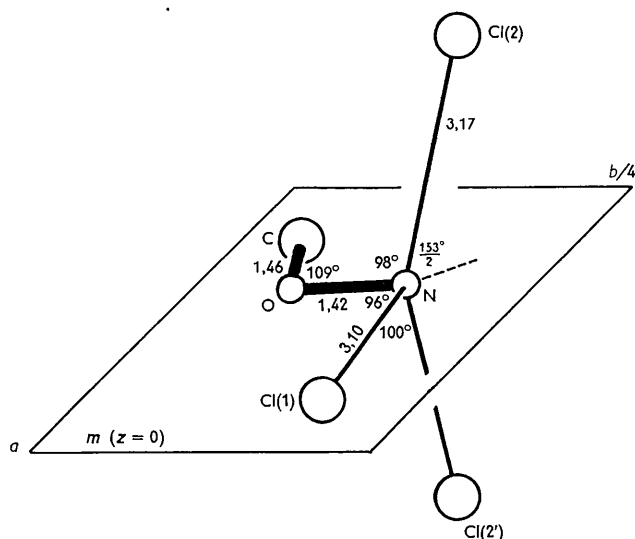


Fig. 2. Distances interatomiques (Å) et angles valentiels (°) dans la molécule de chlorhydrate d'O-méthylhydroxylamine. Les atomes Cl(2) et Cl(2') sont symétriques par rapport au plan de symétrie m .

Tableau 3. Comparaison avec les résultats de la diffraction électronique

	N-O (Å)	O-C (Å)	N-O-C (°)
Diffraction électronique:			
(a)	$1,37 \pm 0,02$	$1,44 \pm 0,02$	111 ± 3
(b)	1,43		
Rayons X	$1,42(\sigma=0,02)^*$	$1,46(\sigma=0,04)$	$109(\sigma=4)$
	(a) Brockway, Beach & Pauling (1935).		
	(b) Schomaker & Stevenson (1941).		

* Erreur quadratique moyenne calculée à partir des données du Tableau 1, c'est-à-dire en supposant nuls les coefficients de corrélation entre les coordonnées.

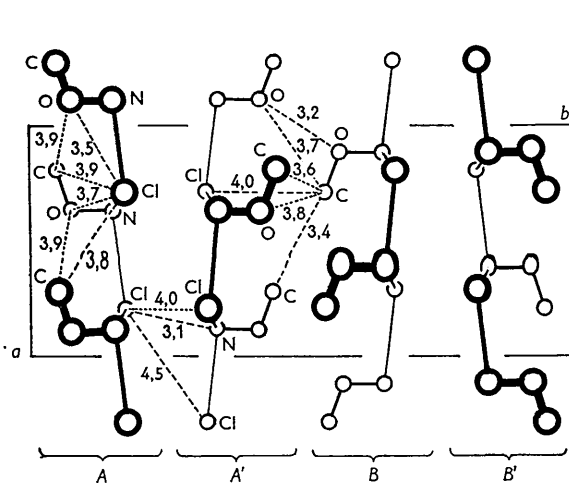


Fig. 3. Projection de la structure suivant l'axe c . En traits fins, molécules situées au niveau $z=0$; en traits épais, au niveau $z=1/2$. Les molécules sont groupées en couches perpendiculaires à l'axe b (A, A', B, B').

1,45 Å (Jerslev, 1948) et le chlorhydrate de triméthylaminoxyde, 1,43 Å (Caron & Donohue, 1962). Elle s'accorde également avec la valeur théorique, 1,43 Å, déduite de la formule de Schomaker & Stevenson (1941) ($d_{NO}=0,74+0,74-0,09|3,0-3,5|$ Å).

La valeur trouvée pour la longueur de la liaison simple O-C est en accord avec les résultats donnés dans le Tableau 4, mais sensiblement différente de la valeur théorique, 1,421 Å ($d_{OC}=0,771+0,740-0,09$ Å).

Liaisons N-H...Cl (Figs. 2, 3 et 4). L'atome de chlore le plus proche de l'atome d'azote dans le plan $z=0$ en est éloigné de 3,10 Å. Deux autres atomes de chlore symétriques par rapport au plan $z=0$ et situés

Tableau 4. Longueur de la liaison simple O-C

Composé	Distance O-C (Å)	Référence
CH ₃ OH	1,42	Tauer & Lipscomb (1952)
C ₂ H ₅ OH	$1,48 \pm 0,04$	Kimura (1950)
CH ₃ OCH ₃	1,42-1,43	Pauling & Brockway (1935), Schomaker (1950)
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	$1,43 \pm 0,02$	Schomaker (1950)
CH ₃ ONH ₂	$1,44 \pm 0,02$	Brockway, Beach & Pauling (1935)
CH ₃ ONO	$1,44 \pm 0,02$	Rogowski (1942)
CH ₃ ONO ₂	$1,43 \pm 0,05$	Pauling & Brockway (1937)

en $z = \pm 1/2$ se trouvent à 3,17 Å de l'atome d'azote. D'après les valeurs de ces distances on peut supposer l'existence de liaisons 'hydrogène' NH...Cl, d'autant plus que l'atome d'azote se trouve ainsi placé à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par ces trois atomes de chlore et l'atome d'oxygène de la molécule. Les angles du tétraèdre sont:

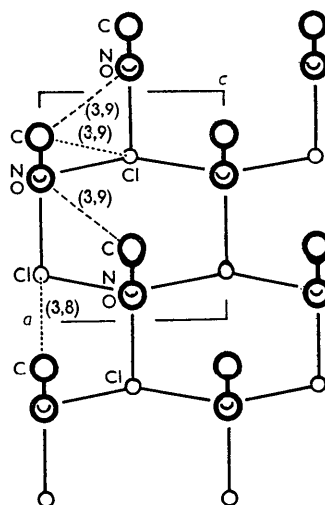
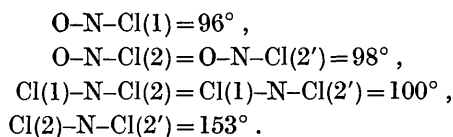


Fig. 4. Projection partielle de la structure suivant l'axe b : couche A. Entre parenthèses: distances déjà indiquées dans les figures précédentes.



L'atome de carbone et l'atome de chlore du plan $z=0$ sont en positions trans par rapport à la liaison N-O.

Assemblage des molécules dans le cristal

Les molécules sont contenues dans les plans $z=0$ et $z=\frac{1}{2}$ de telle façon qu'elles forment en réalité des couches (A, A', B, B') perpendiculaires à l'axe b (Fig. 3). Quatre couches identiques se succèdent le long de l'axe b , se déduisant les unes des autres, soit par l'opération du plan de symétrie avec glissement perpendiculaire à cet axe (A, A'), soit par l'opération du centre de symétrie (A', B).

Structure d'une couche (Fig. 3 et 4). Dans une couche, un atome d'azote est relié à trois atomes de chlore par des liaisons 'hydrogène' et, inversement, chaque atome de chlore est relié à trois atomes d'azote. Ces liaisons sont toutes situées à peu près dans un même plan perpendiculaire à l'axe b ($y_{\text{Cl}}=0,1775$; $y_{\text{N}}=0,1543$) et forment ainsi un réseau approximativement plan.

De cette couche d'atomes N, Cl, et d'un seul côté, émergent les groupements OCH_3 , la liaison N-O étant approximativement perpendiculaire au plan de la couche. Les groupements CH_3 se trouvent par suite situés aux noeuds d'un réseau plan rectangulaire centré, réalisant un assemblage hexagonal (Fig. 4).

D'après le Tableau 1, les coefficients B des facteurs de température des atomes de chlore et d'azote sont plus faibles que ceux des atomes de carbone. Les chaînes organiques subiraient donc des vibrations thermiques plus importantes que les atomes formant le réseau de liaisons 'hydrogène'. Ce résultat a déjà été observé dans des composés présentant une structure analogue (chlorhydrate de pipéridine, Rérat, 1960; chlorhydrate de phényléthylamine, Tsoucaris, 1961).

Assemblage des couches (Fig. 3). Les couches s'assemblent deux par deux, soit par accollement des faces contenant les ions chargés positivement, N, et négativement, Cl (couches A, A'), soit par accollement des faces contenant les groupements méthyliques (couches A', B).

Les couches A et A' se déduisent l'une de l'autre par l'opération du plan de symétrie avec glissement perpendiculaire à l'axe b , de telle manière que les ions de signes contraires se font vis à vis: $\text{Cl} \cdots \text{N} = 3,1 \text{ \AA}$. L'atome de chlore d'une molécule, A , est en

effet situé approximativement sur le prolongement de la liaison N-O d'une molécule, A' , de la couche voisine. Il se trouve ainsi, dans cet arrangement déjà signalé par Donohue (1952) et réalisant un encombrement minimum, à des distances sensiblement égales des trois atomes de chlore fixés à l'atome d'azote de cette molécule A' ($\text{Cl} \cdots \text{Cl} = 4,0; 4,0; 4,5 \text{ \AA}$).

Les couches A' et B (ou B' et A) se déduisent l'une de l'autre par l'opération du centre de symétrie, de telle manière que les groupements méthyliques d'une couche viennent se placer dans les cavités situées entre les groupements méthyliques de l'autre couche ($\text{C} \cdots \text{C} = 3,6; 3,6; 3,4 \text{ \AA}$). Un assemblage compact est réalisé. Les sites laissés libres par ces groupements méthyliques sont occupés par les atomes d'oxygène ($\text{O} \cdots \text{O} = 3,2 \text{ \AA}$). En considérant la Fig. 4 qui représente la couche A , on voit que les groupements méthyliques de la couche B' viendraient se placer en face des atomes de chlore ($\text{C} \cdots \text{Cl} = 4,0 \text{ \AA}$).

Références

- BROCKWAY, L. O., BEACH, J. Y. & PAULING, L. (1935). *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 2693.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *International Union of Crystallography World List of Crystallographic Computer Programs*. Groningen.
 CARON, A. & DONOHUE, J. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1052.
 COCHRAN, W. (1948). *J. Sci. Instrum.* **25**, 253.
 DONOHUE, J. (1952). *J. Phys. Chem.* **56**, 502.
 ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **78**, 157.
 FRIEDLANDER, P. H., LOVE, W. & SAYRE, D. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 732.
 GAY, R. (1954). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **77**, 1330.
International Tables for X-ray Crystallography (1959). Vol. II, p. 3260. Birmingham: Kynoch Press.
 JERSLEV, B. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 21.
 KIMURA, M. (1950). *J. Chem. Soc. Japan.* **71**, 18.
 MEYERS, E. A. & LIPSCOMB, W. N. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 583.
 PAULING, L. & BROCKWAY, L. O. (1935). *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 2684.
 PAULING, L. & BROCKWAY, L. O. (1937). *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 13.
 RÉRAT, C. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 72.
 ROGOWSKI, F. (1942). *Ber. deutsch. chem. Ges.* **75**, 244.
 ROLLET, J. S. & SPARKS, R. A. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 273.
 RUNDLE, R. E. (1950). Communication privée citée dans ALLEN, P. W. & SUTTON, L. E. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 46.
 SCHOMAKER, V. & STEVENSON, D. P. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 37.
 SCHOMAKER, V. (1950). Communication privée citée dans ALLEN, P. W. & SUTTON, L. E. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 46.
 TAUER, K. J. & LIPSCOMB, W. N. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 606.
 TSOUCARIS, G. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 909.