des 7-Ringes liegen die beiden an den Schwefel gebundenen O-Atome sehr unsymmetrisch zur Bezugsebene.

Die Atomabstände und Bindungswinkel der beiden Moleküle sind in den Tabellen 11 und 12 einander gegenübergestellt. Es sind nur die Bindungswinkel aufgeführt, soweit sie als Ergänzung der im Text angegebenen Winkel zur Beschreibung der Molekülstruktur notwendig sind.

## Diskussion

Die Strukturanalyse der drei heterozyklischen Schwefelverbindungen zeigt, dass die Komplanarität zwischen Benzolring und anneliertem Ringsystem mit zunehmender Grösse der ankondensierten Ringe immer stärker gestört ist. Der 5-Ring ist mit einer maximalen Abweichung von 17,8° in bezug auf die Ebene durch den Benzolkern nur wenig, die 6-Ringe mit 43,4° bzw. 48,4° stärker und die 7-Ringe mit 108° bzw. 114° sehr stark aufgebogen. Die Ketogruppe steht beim 5- und 6-Ring-Derivat nur wenig, beim 7-Ring-Derivat aber stark aus der Ebene durch den Benzolring heraus. Die unsymmetrische Lage der an den Schwefel gebundenen Sauerstoffatome gegenüber der Benzolringebene nimmt vom 5-Ring zum 7-Ring-Derivat mit wachsender Aufbiegung der ankondensierten Ringe zu. Der Winkel der Sulfongruppe O-S-O ist beim 7-Ring auffallend grösser als beim 5- und 6-Ring. Die Ebenen durch die Methylgruppen beim 5- und 6-Ring-Derivat stehen nahezu senkrecht auf der Ebene durch den Benzolkern.

#### Literatur

- AMANN, W. (1967). Dissertation, TH München.
- AMANN, W. & KRESZE, G. (1970). Tetrahedron Letters, XIV. Mitteilung, im Druck.
- DEHLER, J., GIOVANELLI, H., AMANN, W. & SCHNEIDER, W. (1967). Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71, 655.
- HECHTFISCHER, S. (1969). Dissertation, TH München.
- HOPPE, W. (1962). Z. Kristallogr. 117, 4.
- HOPPE, W. (1967). Z. Kristallogr. 61, 1076.
- HOPPE, W. et al. (1969). Summer School Ottawa, Progr. Rep. im Druck.
- HUBER, R. (1965). Acta Cryst. 19, 353.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1963). Acta Cryst. 16, A4.
- KRESZE, G. & AMANN, W. (1968). Spectrochim. Acta, 24A, 1283.
- ZECHMEISTER, K. (1969). Dissertation, TH München.

Acta Cryst. (1971). B27, 932

## Structure Cristalline du Chlorhydrate de Tétraméthyl-2,2,6,6-pipéridone-4

#### PAR BERNARD REES ET RAYMOND WEISS

Laboratoire de Cristallochimie, Institut de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg,\* France

#### (Reçu le 9 juillet 1970)

2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidone (TMP) hydrochloride crystallizes in the monoclinic system (C2/c group) with two (TMPH<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) groups in the asymmetric unit. Sterical interaction between axial methyl groups causes a deformation of the whole TMP molecule, especially of certain dihedral and valency angles. The methyl hydrogen atoms are in nearly staggered positions. Hydrogen bonding groups 4 TMPH<sup>+</sup> and 4 Cl<sup>-</sup> ions around the twofold axes. Channels run through the crystal in the **b** direction, and are partially occupied by water molecules.

### Introduction. L'effet réflexe

En étudiant la tétraméthyl-3,3,5,5-cyclohexanone et une série de composés analogues par des méthodes chimiques et physico-chimiques, Waegell & Ourisson ont mis en évidence un effet conformationnel baptisé par eux 'effet réflexe' (Sandris & Ourisson, 1958; Waegell & Ourisson, 1963; Waegell, Pouzet & Ourisson, 1963; Waegell, 1964). Cet effet consiste en 'une réflexion des contraintes diaxiales d'un côté à l'autre du cycle': les substituants méthyles axiaux en C(3) et C(5) (voir Fig. 1) de la tétraméthyl-cyclohexanone, soumis à une forte interaction stérique, sont responsables d'une déformation de l'ensemble du cycle, qui se manifeste par un 'pincement' des liaisons axiales situées de l'autre côté de la molécule, en C(2) et C(6), et par une déformation des angles de valence.

Goaman & Grant (1964) ont déterminé par diffraction des rayons X la structure cristalline de la bromo-2 et de la dibromo-2,6-tétraméthyl-3,3,5,5-cyclohexanone. Ils ont observé entre les atomes de carbone des groupements méthyles axiaux une distance de 3,30 Å dans le premier composé et de 3,37 Å dans le second, alors qu'en l'absence de déformation du cycle, cette distance serait de 2,43 Å. A l'interieur du cycle, les principales déformations concernent l'angle en C(4) (120 et 121°) et l'anglé en C(1) (108 et 111°). La précision des résultats était malheuresement faible (écart-type moyen de 0,04 Å sur les longueurs C-C et de 2° sur les angles  $\angle$ C-C-C).

Il faut également mentionner l'étude structurale du radical nitroxyde tétraméthyl-2,2,6,6-piperidinol-4

<sup>\*</sup> Equipe de recherche associée au C.N.R.S.

oxyde-1 par Lajzérowicz-Bonneteau (1968). En ce qui concerne les distortions du cycle, les conclusions sont qualitativement les mêmes que celles des études de Goaman & Grant. Du fait de la nature particulière de ce composé, les résultats sont peu précis.

Dans le but de préciser la géométrie moléculaire de ces composés à forte interaction stérique, nous avons effectué l'étude de la structure cristalline du chlorhydrate de tétraméthyl-2,2,6,6-pipéridone-4, ou chlorhydrate de triacétonamine.

#### Notations

Nous désignerons par TMP la tétraméthyl-2,2,6,6pipéridone-4, présente ici sous la forme de l'ion positif TMPH<sup>+</sup>. La numérotation des atomes de carbone du cycle est celle de la Fig. 1. L'atome de carbone d'un groupement méthyle porte le même numéro que l'atome du cycle auquel il est lié, avec en plus un indice eou a, suivant que sa position est équatoriale ou axiale par rapport au cycle. Ainsi, C(2a) est l'atome de carbone du groupement méthyle axial lié à C(2). S'il est nécessaire de distinguer les deux molécules de l'unité asymétrique (voir plus loin), les noms des atomes de la deuxième seront affectés du signe '.

#### Partie expérimentale

## Données cristallographiques

Les cristaux étudiés appartiennent au système monoclinique. Ils se présentent sous forme de prismes incolores, bien formés, d'axe b. Les paramètres de la maille cristalline ont été déterminés à partir de réflexions d'indices élevés observés sur des clichés de Weissenberg, à 18°C; le rayonnement utilisé était Cu K $\alpha_1$  ( $\lambda$ =1,54051 Å). La densité  $D_m$  a été mesurée par pycnométrie dans l'eau. Les résultats sont les suivants:

 $[C_9H_{18}NO]^+Cl^-$ 

M = 191,702

 $a = 29,86 \pm 0,02; b = 7,69 \pm 0,01; c = 24,71 \pm 0.02 \text{ Å}$  $\beta = 127,70 \pm 0,05^{\circ}$  $V = 4489 \pm 15 \text{ Å}^3$ 

 $D_m = 1,13 \pm 0,03$  g.cm<sup>-3</sup>; Z = 16;  $D_c = 1,134$  g.cm<sup>-3</sup> Conditions de réflexion: hkl:h+k=2n

h0l: l=2n

Groupe spatial: C2/c ou Cc



Fig. 1. Numérotation des atomes dans la tétraméthyl-3,3,5,5cyclohexanone et dans la tétraméthyl-2,2,6,6-pipéridone-4.

L'analyse de la fonction de Patterson a montré que le groupe spatial était C2/c. Le nombre de positions équivalentes dans ce groupe étant de 8, il y a 2 molécules indépendantes dans l'unité asymétrique.

## Enregistrement des intensités diffractées

Le cristal utilisé pour l'enregistrement était un prisme de dimensions  $0,35 \times 0,42 \times 0,80$  mm. Les effets de l'absorption ont été négligés ( $\mu_{MoK\alpha} = 2,67$  cm<sup>-1</sup>).

Les mesures ont été faites sur diffractomètre à monocristal PAILRED à 18°C. Le rayonnement utilisé était Mo K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71069$  Å). Le plan réflecteur (111) d'une lame de silicium a été utilisée comme monochromateur. La vitesse de balavage était de 2.5°.min<sup>-1</sup>. L'intensité du fond continu a été mesurée avant et après la mesure de chaque réflexion. 4397 réflexions ont été mesurées. 1713 d'entres elles ont été utilisées pour la détermination de la structure, à savoir celles pour lesquelles l'écart-type relatif de comptage, calculé suivant la loi de Poisson, était inférieur à 0.5. D'autre part, à la fin de la détermination de la structure, les trois réflexions pour lesquelles sin  $\theta/\lambda$  était inférieur à 0,10 (-204; -404 et 400), qui étaient fortement affectées de l'extinction, ont été écartées du calcul.

### Détermination de la structure

Les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 360/65.

Les facteurs de diffusion des atomes neutres, tabulés par Moore (1963), ont été utilisés pour les calculs des facteurs de structure. Les effets de la dispersion anomale ont été corrigés pour le chlore.

Après les corrections habituelles de Lorenz et de polarisation, la fonction de Patterson a été calculée dans des plans perpendiculaires à l'axe b. Les pics les plus importants ont permis de localiser les atomes de chlore (facteur résiduel:  $R = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o| = 0,51$ ). La méthode de l'atome lourd a été utilisée pour situer les autres atomes. Sur la première fonction densité électronique calculée les pics correspondant à 16 atomes de l'unité asymetrique ont été repérés (R=0,33) et sur la deuxième les pics correspondant aux 8 atomes restants ont pu être identifiés sans ambiguïté (R=0,26).

L'affinement par moindres carrés a été effectué au moyen du programme SFLS5 de Prewitt (1966). La pondération utilisée était  $w=1/\sigma^2(F)=4I/\sigma^2(I)$ , où  $\sigma(I)$  était calculé selon Corfield, Doedens & Ibers (1967):

$$\sigma(I) = \{CT + 0.25(t_c/t_b)^2 (B_1 + B_2) + (pI)^2\}^{1/2},$$

où CT est la mesure (nombre d'impulsions) du pic de diffraction, effectuée pendant le temps  $t_c$ ,  $B_1$  et  $B_2$  les deux mesures de fond continu, effectuée chacune pendant le temps  $t_b$ . I est l'intensité nette: I = CT - 0.5 $(t_c/t_b)$   $(B_1 + B_2)$ . Le facteur p a été ajusté au cours de l'affinement de façon à assurer une distribution homogène des résidus  $w(F_o - F_c)^2$ ; la valeur finalement retenue était 0,09. Les paramètres affinés au cours de ce calcul, et les facteurs résiduels obtenus sont indiqués dans le Tableau 1.

Tableau 1. Affinement par moindres carrés

Paramètres affinés	R
K; $x$ , $B$ (Cl, N, O, C)	0,165
K; x, $\beta$ (Cl); x, $B$ (N, O, C)	0,145
K; x, $\beta$ (Cl, N, O, C)*	0,089
$K; x, \beta$ (Cl, N, O, C); $x, B, C$ (H <sub>2</sub> O)	0,073

\* La contribution des atomes d'hydrogène est introduite dans le calcul.

K: constante d'échelle (unique pour l'ensemble des réflexions)

x: coordonnées d'espace

B: facteurs de température isotropes

 $\beta$ : facteurs de température anisotropes C: coefficient de remplissage (voir texte)

Les 36 atomes d'hydrogène ont été supposés centrés sur les pics correspondants de la fonction différence  $\varrho_o - \varrho_c$ . Les atomes d'hydrogène des groupes méthyles ont été cherchés sur le cercle d'axe C-C(H<sub>3</sub>) qui est normalement leur lieu géométrique. Le facteur de température  $B_{\rm H}$  attribué à un atome d'hydrogène lié à un atome de carbone, dont le facteur de température isotrope est  $B_{\rm C}$ , a été supposé égal à  $B_{\rm H} = 1,6 \ B_{\rm C} - 2,0$ (Goldstein, Seff & Trueblood, 1968). Pour les atomes d'hydrogène liés à un atome d'azote, cette formule conduirait à un facteur de température trop faible. A ces atomes nous avons attribué un facteur de température de 1,2 Å<sup>2</sup>. La position des atomes d'hydrogène a encore été précisée en calculant une nouvelle fonction différence en fin d'affinement.

En-dehors des pics correspondant aux atomes d'hydrogène, la dernière fonction différence ne montrait plus d'accident notable, en-dehors d'un pic de hauteur 1.4 e.Å<sup>-3</sup>. Si on suppose que ce pic correspond à un atome X, on trouve que les atomes les plus proches de X sont des atomes d'hydrogène (les deux plus proches sont à la distance de 2,58 et 2,59 Å) et des atomes de chlore (3,15 et 3,21 Å). Ces distances sont pratiquement égales à la somme des rayons de van der Waals si l'on admet qu'en X est placé un atome d'oxygène ( $O \cdots H$ : 2,53;  $O \cdots Cl$ : 3,14 Å). Le composé ayant d'autre part été préparé en milieu aqueux, il est raisonnable de supposer qu'en X se trouve l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau. Mais seule une fraction C (coefficient de remplissage) des sites X est occupée. Du reste deux sites X reliés par un centre de symétrie ne sont séparés que de 2,10 Å, ce qui exclut pratiquement qu'ils soient simultanément occupés. L'affinement des coordonnées relatives, du facteur de température et du coefficient de remplissage de l'atome d'oxygène a conduit au résultat suivant:  $O(H_2O)$ : x = $0,0194(8); y=0,119(2); z=0,0057(10); B=7,1(9) Å^2;$ C = 0.37(1).

Le facteur résiduel pondéré  $R_2 = \{\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2\}^{1/2}$ , égal à 0,100 avant l'introduction de la molécule d'eau, prend la valeur 0,085 après affinement sur



Fig.2. Molécule TMPH<sup>+</sup> 'moyenne' (les effets d'agitation thermique moléculaire étant corrigés).

les 5 paramètres de l'oxygène. Cet abaissement est statistiquement significatif. Il aurait été souhaitable de mettre directement en évidence l'eau de cristallisation, par exemple par spectroscopie infrarouge. Malheureusement, la faible quantité d'eau présente dans le cristal (1,7% de la masse totale) empêche cette détermination directe, d'autant plus que le caractère ionique des cristaux rend difficile d'éviter l'adsorption d'un peu d'eau en surface.

Tableau 2. Facteurs de structure calculés et observés(multipliés par 10)

۲	• 1	•0	•0	 κι	+ C	FC	٠	x L	10	<i>I</i> C		٠ı	f L	FØ	-	κ.	FC	۰.1	κ.	۴c	£0
***************************************	LCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC	1554132234403424444535554244453555424245354244453545424545444445555444455554424555544245555424545545	222222222222222222222222222222222222222		448 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	5 10 5 5 10 7 6 7 6 7 6 7 6 7 5 7 5 7 5 7 7 1 5 5 7 5 7 5 7 5 7 5 7		0 - 0 7 0 7 0 7 0 7 0 7 0 0 0 0 0 0 0 0		4 12 14 14 14 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15	· • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		400 11 -51 -51 -51 -51 -51 -51 -51	4:22 2+14 445612 2+74 3+15 2+74 3+15 2+74 3+15 2+75 2+75 2+75 2+75 2+75 2+75 2+75 2+7		0,	*24 *107 *107 *107 *107 *107 *107 *107 *107	110731333331216344814498334163941141037314113131733171313131313222771427	3 6 8 2 2 2 2 3 4 6 8 2 2 3 4 5 2 3 2 4 2 5 4 2 3 2 4 2 5 4 2 5 4 2 5 4 5 6 6 7 4 6 7 5 4 6 7 6 7 6 7 6 7 6 7 6 7 6 7 6 7 6 7 7 6 7 7 6 7 7 6 7 7 6 7	-4109,5,8,4 3)-1100,5,2,4,4,4,1 3)-1100,5,2,4,4,4,1 3)-1100,5,2,4,4,4,1 3)-120,5,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,	4)110 1100 2041 2041 2041 2041 2041 2041 2
99957777777777777777777777777777777777	1 1 2 2 2 2 1 2 4 5 6 6 1 1 1 2 1 2 1 2 1 2 3 4 5 6 8 5 1 2 1 1 2 1 4 5 1 6 1 2 2 2 7 4 2 7 8 6 7 8 1 1 1 2 1 4 5 1 6 1 6 2 2 7 1 2 3 4 5 7 8 1 1 1 2 1 4 5 1 6 1 2 2 2 7 1 2 3 4 5 7 8 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	348 4425 24656 	4424531372847722222244537764121853246731122537112253484	4 5 8 7 8 12 12 14 12 14 14 12 14 12 14 12 14 14 12 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14	-2484 -2485 -2185 -2185 -2286	264472304571226847012251110000000000000000000000000000000	***************************************	1	844         66.6           -1376         86.7           -1476         86.7           -1476         86.7           -1476         86.7           -1276         87.7           -1276         87.7           -1276         87.7           -1276         94.7           -1111         94.7           -1111         94.7	6576556767767767767767767767767767767767	***************************************		-1204 -400 777 777 717 100 100 100 100 100 100 1	1054544 1054544 1014546 1014546 1014546 1014546 101454	11111111111111111111111111111111111111		2463245445445454545454545454545454545454545	7477444444733895318384383843847157888252525252525244444578372557215454575	 222272222222222222222222222222222222222	$\begin{array}{c} -2870\\$	633433357731334200745373575757564231842318432444444442334812344123444444423342412344444442334244444234

Table 2 (suite)



Les facteurs de structure observes et calcules sont donnés dans le Tableau 2.

Tableau 3. Coordonnées relatives des atomes lourds

	x	у	z
Cl	0.4868 (1)	-0,4420(2)	0,3708 (1)
Ċľ′	0.6355(1)	-0,0817(2)	0,3615 (1)
0	0,3123(3)	0,2304 (8)	0,2966 (3)
Ν	0,3996 (2)	-0,1352(7)	0,2882 (3)
C(2)	0,4292 (3)	0,0366 (8)	0,3237 (4)
C(3)	0,3839 (3)	0,1796 (9)	0,2842 (4)
C(4)	0,3314 (3)	0,1385 (9)	0,2760 (4)
C(5)	0,3041 (3)	-0,0288 (9)	0,2383 (4)
C(6)	0,3447 (3)	-0,1838 (9)	0,2744 (3)
C(6e)	0,3219 (3)	-0,3429 (9)	0,2269 (4)
C(6a)	0,3522 (3)	-0,2340 (11)	0,3394 (4)
C(2 <i>e</i> )	0,4751 (3)	0,0566 (10)	0,3143 (4)
C(2 <i>a</i> )	0,4552 (4)	0,0317 (11)	0,3998 (4)
O′	0,7037 (3)	-0,7353 (9)	0,5774 (3)
N′	0,6158 (2)	-0,3858 (6)	0,4309 (3)
C(2')	0,6461 (3)	-0,3295 (8)	0,5049 (3)
C(3')	0,6461 (3)	-0,4830 (11)	0,5442 (4)
C(4′)	0,6637 (4)	-0,6495 (11)	0,5314 (5)
C(5')	0,6284 (4)	-0,6974 (9)	0,4567 (4)
C(6')	0,6304 (3)	-0,5588 (9)	0,4151 (4)
C(6' <i>e</i> )	0,5860 (3)	-0,5850 (11)	0,3383 (4)
C(6'a)	0,6899 (3)	-0,5488 (10)	0,4322 (4)
C(2'e)	0,6105 (3)	-0,1780 (10)	0,5018 (4)
C(2'a)	0,7058 (3)	-0,2690 (11)	0,5363 (4)

# Tableau 4. Facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes lourds

#### Le facteur de température est de la forme: exp $\left[-(h^2\beta_{11}+k^2\beta_{22}+l^2\beta_{33}+2hk\beta_{12}+2hl\beta_{13}+2kl\beta_{23})\right]$ .

	ž	÷.,	÷ , ,	۶	ŕ.,	6,,
	0.001071 3)	0.(1431)	6(3141 7)	5+000(1)	0.000571 41	-0.0002113
	U.QU251( 5)	6.01241 31	0.002171 61	0.1 (511)	0.041641 51	0.005(1)
	G.CC2174154	0.0211(13)	6.025531281	0.0004141	0.002*4(18)	- J C19(5)
	C.CCC8+(11)	0.(0551 5)	0.001011171	C.00C3(3)	0.00077(12)	0.000131
21	0.0012(111)	0.4054113)	2.56145(22)	-0.6305141	0.00065(15)	-0.0010(4)
ii .	0.00141171	0.6996(12)	0.06207(3-1)	(.0001(4)	9,0012212()	-0.0010(5)
61	6.661236171	0.0123(12)	( (2e7(27)	C.CO17(4)	0.001291151	0.0010(5)
5.1	C.CC(64(14)	0.0125(15)	0.052691273	6.00(5(4)	0.00103(17)	3.0010151
• •	C.CCC2C1121	6.0126(13)	0.001751211	-5.00(513)	0.00281(14)	0.0003(4)
68.1	0.001500171	0.(125(12)	6.002201201	-6-0013(4)	0.00112(18)	-9-0006(5)
ta 1	6-6(20(115)	0-024-1151	C.CC2+3(24)	-0.0002(5)	0.00156(21)	0.0012161
201	0.00115(14)	C-C17e(15)	0.003651303	- C. 0012141	0.001661181	0.0001161
2 . 1	6.001231191	0.0.158(16)	C+0(228(27)	-0.0014(5)	0.00111(15)	-0.0029101
,	C.C. 31211c1	0.0200(15)	6.153641241	C+0044(4)	0.002251183	0.0657(5)
	C-0C067(10)	Geologia St	0.00151(17)	C.000((2)	0.000604111	-0.0000131
(2)	6.001.7(14)	1.0109(12)	0.00135(21)	- (.0001(4)	0.00050(15)	0.00.2141
	C.CC1641464	0-02021321	6.00216(27)	0.0014(5)	0.00155(19)	2.0019(5)
161	0.0.2051261	6.01751171	C.CC2C74413	C-030-(5)	0.00216(24)	6.0025161
(5)	C-(C236(21)	0.00ms(121	L.CC231(31)	0.003141	0.002181221	3.0003(5)
iéi	C.CC153(15)	0.20551113	C+CC157(22)	(.00())())	0.00125(14)	3.(00115)
(ee)	C.C(2)6(15)	0.0180(10)	0.00147(24)	-0.0011(5)	6.00118(12)	-3.0623163
(ta)	C.OC154(1c)	C.(15(1))	6.000021211	(.0.06(5)	6.0(176(20)	-0.0002(5)
(20)	6.00151(15)	0.0153(15)	0.003121303	C.0000(4)	6.001851201	-0.0011001
(2.)	C.CC132(17)	wate233(15)	6.00.001/11	-1.0129(5)	6.0007/(10)	-2.0033161

## Tableau 5. Atomes d'hydrogène.

Aton lié

e				• 2		•
A	x	У	z	B(A)	ρ <sub>H</sub> (eA')	A-H(A)
	C.427	-C.221	C.30E	1.2	0.53	0.73
	C. 392	-C.142	C.245	1.2	0.62	C.94
3	C.4C4	C.242	C.322	3.3	0.47	0.87
5	0.377	C.20C	C.245	3.3	0.43	0.87
)	C.273	-C.C71	C.233	2.7	0.51	0.91
3	C+293	-C.CC8	C.195	2.7	0.61	0.92
e)	C.325	-C.317	(.190	2.6	0.46	0.99
e)	6.297	-C.362	C.222	2.8	0.38	0.68
e)	(.352	-0.475	6.262	2.8	0.44	1.26
a)	C.312	-C.292	6.327	4.6	0.36	1.14
a)	C.357	-C.142	C.372	4.6	0.41	1.01
a)	C.387	-(.313	C.375	4.6	0.43	1.04
e)	C.467	6.67	C+268	3.9	0.55	1.01
e)	C.496	-C.C17	C.346	3.9	0.36	0.35
ei	C. 495	C.15C	C.335	3.9	0.45	0.87
aj	C.422	C.C5C	(.397	4.7	0.50	0.98
aj	C.475	C.142	C.413	4.7	0.33	0.97
al	C.482	-C.C58	C.414	4.7	0.40	C.44
	C.575	-C.375	(.407	C.5	0.62	J.)8
	C.618	-C.2CC	C+412	C.9	0.45	0.84
3)	C.667	-C. 454	C.597	3.9	0.38	1.36
2)	C.614	-C.475	C.534	3.9	0.45	0.92
5)	C.048	-6.825	C.403	3.7	0.52	1.11
51	C.586	-0.725	C.43t	3.7	0.63	1.06
te)	C-578	- ( . 475	C.302	4.3	0.45	1.1?
6e)	C.540	-C.583	C.321	4.3	0.54	1.16
6e )	C.582	-6.688	C+ 221	4.3	0.40	0.87
(a)	C.693	-C.442	C.414	3.9	0.49	1.70
éa)	C.685	-6.625	C.415	3.5	0.44	C.71
ta i	C.72C	-C.558	C.485	3.9	0.51	1.04
20)	C.568	-C.221	C.482	4.2	0.52	1.05
201	C. + 1C	-0.096	C.472	4.2	0.51	C.95
2e)	6.630	-C.158	C.542	4.2	0.41	0.91
2a 1	C.72C	-6.217	C.562	4.4	0.31	0.66
201	C.7C3	-C.183	C. 512	4.4	0.30	C+87
2a)	0.733	-(.354	C. 544	4.4	0.39	0.97
the second se						

Les coordonnées et facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes lourds sont donnés dans les Tableaux 3 et 4. Les coordonnées des atomes d'hydrogène et les longueurs des liaisons dans lesquelles ces atomes sont engagés sont données dans le Tableau 5.

### Description de la structure

## Analyse de l'agitation thermique

La comparaison des déplacements quadratiques moyens  $U_o$ , dans les directions principales de vibration des atomes, avec leurs écarts-types estimés  $\sigma(U_o)$ , montre que l'agitation thermique est significativement anisotrope dans les deux molécules. Nous avons essavé d'analyser cette agitation dans l'hypothèse où les deux molécules se comporteraient comme des corps rigides (Schoemaker & Trueblood, 1968). Les résultats sont résumés dans le Tableau 6. Uc représentant les éléments des tenseurs d'agitation atomiques recalculés à partir des tenseurs d'agitation moléculaire, sur les 66 termes  $|U_o - U_c|$  relatifs à chaque molécule, seuls 4 pour la molécule M et 2 pour la molécule M' dépassent la valeur de  $\sigma(U_o)$ , en restant toujours inférieurs à  $2\sigma(U_o)$ . On peut donc admettre que l'hypothèse de rigidité est acceptable.

Dans les deux molécules, les mouvements de translation (T) et de rotation (L) sont faiblement anisotropes.

Les dimensions de chaque molécule ont été corrigées de l'effet des vibrations thermiques, suivant la méthode de Schomaker & Trueblood. Les corrections de longueurs de liaison sont comprises entre 0,007 et 0,010 Å pour la molécule M et entre 0,008 et 0,011 Å pour la molécule M'. Les coordonnées cartésiennes corrigées de chaque molécule, dans le système de ses axes d'inertie, sont données dans le Tableau 7.

# Symétrie et comparaison entre les deux molécules de l'unité asymétrique

Soient  $x_i$  les coordonnées d'espace des atomes lourds (O, N, C) de la molécule M,  $x'_i$  celles de la molécule M'. Les ensembles  $x_i$  et  $x'_i$  sont supposés statistiquement indépendants. Pour comparer la géométrie des deux molécules, nous avons déterminé les composantes d'une rotation et d'une translation appliquées à la molécule M', qui transforment les coordonnées  $x'_i$  en  $x''_i$  de façon à minimiser l'expression:

$$\chi_0^2 = \sum \frac{(x_i - x_i'')^2}{\sigma^2(x_i) + \sigma^2(x_i'')}$$

Molécule M	$\langle (U_o - U_c)^2 \rangle^{1/2}$	=0,0044 Å	$^2$ $\langle \sigma^2(U_o)$	$\rangle^{1/2} = 0,0081$	Ų				
	Tens	eur T rédu	it						
	(axes no	n concour	ants)			Т	enseur L		
	Amplitude r.m.s.	dire	Cosinus cteurs (×:	103)		Amplitude r.m.s.	dire	Cosinus cteurs (×:	s 103)
$\begin{array}{c} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \end{array}$	0,17 Å 0,17 0,13	- 343 - 685 - 642	868 30 495	359 - 727 585	$egin{array}{c} L_1 \ L_2 \ L_3 \end{array}$	4,7° 4,7 3,2	- 341 298 - 892	537 717 445	772 631 85
				Mouveme	nt hélicoïdal				
					Pas				
		Γ	Direction	D	(Å.rad)−1	TH			
			$L_1$	0,07 Å	-0,02	0,001 Å			
			$L_2$	0,29	0,22	0,018			
			$L_3$	-0,26	0,42	-0,023			•
Molécule M'	$\langle (U_o - U_c)^2 \rangle^{1/2}$	2=0,0048	$A^2 \langle \sigma^2(U) \rangle$	$_{o})\rangle^{1/2}=0,0085$	5 Å2				
	Ten	seur T réd	uit			_			
	(axes	non conco	urants)				Tenseur L		
	Amplitude r.m.s.	di	Cosinus recteur (×	10 <sup>3</sup> )		Amplitude r.m.s.	dir	Cosinus ecteurs ( ×	: 103)
$T_1$	0,17 Å	306	- 890	- 337	$L_1$	5,2 °	630	- 94	-771
$T_2$	0,17	-106	320	- 941	$L_2$	4,6	265	959	100
$T_3$	0,14	946	324	4	$L_3$	3,8	730	268	629
				Mouveme	nt hélicoïdal				
		L	Direction	D	Pas (Å.rad <sup>-1</sup> )	TH			
			$L_1$	-0,26 Å	0,11	0,010 Å			
			$\dot{L_2}$	-0,45	-0,08	-0,007			
			La	-0.12	-0.07	-0.005			

T: mouvement de translation; L: mouvement de rotation

**D**: distance entre les axes non courourants

TH: translation hélicoïdale

Les cosinus directeurs se rapportent aux axes d'inertie (moments d'inertie en ordre décroissant).

Molécule M				Molécule M'				
Moment d'inertie	X	Y	Ζ	X	Y	Ζ		
(Å <sup>2</sup> .g.mole <sup>-1</sup> )	518,7	357,2	318,7	518,9	355,9	319,2		
0	-193	- 2607	- 50	- 189	-2618	97		
N	<b>2</b> 66	1291	23	250	1305	39		
C(2)	-14	611	-1322	-17	552	-1338		
C(3)	682	- 763	- 1259	638	- 827	- 1235		
C(4)	321	-1522	- 32	339	- 1518	51		
C(5)	679	-802	1238	725	-712	1266		
C(6)	-1	574	1318	22	621	1303		
C(6e)	638	1427	2426	601	1568	2346		
C(6a)	- 1493	439	1617	-1502	451	1566		
C(2e)	657	1508	-2363	664	1384	- 2450		
C(2a)	- 1522	495	-1583	-1510	444	- 1593		

 Tableau 7. Coordonnées cartésiennes des deux molécules de TMP (en ångströms multipliés par 10<sup>3</sup>) dans le système de leurs axes d'inertie, après correction des effects d'agitation thermique moléculaire

Tableau 8. Tests de comparaison entre les deux molécules de TMP et d'existence d'un plan de symétrie

	Degrés de liberté	χ0 <sup>2</sup>	$P(\chi^2 \ge \chi_0^2)$
Comparaison <i>M-M'</i>	27	91	< 0,01
Plan de symétrie M	12	17	$\simeq 0,2$
Plan de symétrie $M'$	12	140	< 0,01
Comparaison $M_m - M_m'$	15	17	$\simeq 0,3$

 $P(\chi^2 \ge \chi_0^2)$  est la probabilité pour qu'une variable statistique  $\chi^2$  soit au moins égale à la valeur calculée  $\chi_0^2$ .

 $M_m$  (ou  $M_m'$ ) est la 'moyenne' entre la molécule M (ou M') et son énantiomorphe.

où la somme est faite sur les trois coordonnées d'espace de tous les atomes lourds (Rees, 1969). Un test en  $\chi^2$ permet de décider si les molécules sont significativement différentes. Un seuil de probabilité de 0,01 a été retenu pour ce test. Le Tableau 8 montre qu'à ce seuil les molécules M et M' de l'unité asymétrique sont significativement différentes.

Cette méthode de comparaison peut être étendue à la mise en évidence d'un plan de symétrie. Il suffit de faire porter la comparaison sur l'une des molécules (M ou M') et son énantiomorphe. Dans ce cas, il faut reformuler  $\chi_0^2$ . On voit dans le Tableau 8 que la molécule M n'est pas significativement différente de son énantiomorphe, mais qu'il n'en est pas de même de la molécule M' qui n'admet donc pas de plan de symétrie dans le cristal. Cette déformation de la molécule M' est attribuable à la dissymétrie des interactions avec les groupements entourant la molécule dans le cristal.

A la suite de ce test, les coordonnées moyennes  $(x_i + x_i^r)/2$  permettent de définir une géométrie moléculaire plus précise et moins dépendante des interactions dans le cristal, donc plus proche de celle de la molécule libre. Cette définition n'est valable que si les coordonnées  $x_i$  et  $x_i^r$  ne sont pas très différentes, condition qui dans le cas présent est toujours réalisée. On définit ainsi les molécules symétriques  $M_m$ , 'moyenne' entre M et son énantiomorphe et  $M'_m$ , 'moyenne' entre M' et son énantiomorphe. Un test de comparaison entre les molécules  $M_m$  et  $M'_m$  montre que ces molécules ne sont pas significativement différentes et permet de calculer les coordonnées d'une molécule 'moyenne' de TMPH<sup>+</sup>. Les coordonnées utilisées dans ces tests et moyennes sont celles du Tableau 7, donc corrigées de l'agitation thermique moléculaire.

#### Géométrie de la molécule TMPH+

Les longeurs de liaison et les angles de valence dans les deux molécules sont reportés dans le Tableau 9. Les longueurs et les angles dans la molécule TMPH<sup>+</sup> moyenne sont indiqués sur la Fig. 2.

Tableau 9. Longeurs de liaison et angles de valence observés dans les deux molécules de l'unité asymétrique

Les valeurs ne sont pas corrigées des effets de l'agitation ther-

ue moleculane.	
Molécule M	Molécule M'
1,201 (14) Å	1,221 (9) Å
1,533 (8)	1,526 (10)
1,504 (11)	1,523 (10)
1,542 (10)	1,530 (13)
1,537 (9)	1,508 (14)
1,486 (15)	1,490 (14)
1,503 (10)	1,508 (13)
1,530 (16)	1,546 (13)
1,537 (10)	1,523 (9)
1,535 (13)	1,519 (12)
1,528 (15)	1,556 (15)
3,200 (13)	3,159 (14)
Molécule M	Molécule M'
123,5 (8)°	122,5 (9)°
123,2 (8)	124,2 (9)
113,3 (7)	113,3 (8)
120,8 (6)	120,2 (6)
106,1 (6)	108,2 (6)
107,7 (6)	107,8 (7)
112,3 (7)	113,0 (8)
111,6 (7)	111,9 (8)
	Molécule M 1,201 (14) Å 1,533 (8) 1,504 (11) 1,542 (10) 1,537 (9) 1,486 (15) 1,503 (10) 1,530 (16) 1,537 (10) 1,535 (13) 1,528 (15) 3,200 (13) Molécule M 123,5 (8)° 123,2 (8) 113,3 (7) 120,8 (6) 106,1 (6) 107,7 (6) 112,3 (7) 111,6 (7)

Angle	Molécule M	Molécule M'
N——C(2)–C(2 $e$ )	104,9 (6)	105,6 (6)
N - C(6) - C(6e)	106,4 (6)	105,5 (6)
NC(2)-C(2 $a$ )	111,3 (7)	110,5 (6)
N - C(6) - C(6a)	112,6 (7)	110,2 (7)
C(3) - C(2) - C(2e)	110,6 (7)	110,2 (7)
C(5) - C(6) - C(6e)	110,5 (7)	112,9 (7)
C(3) - C(2) - C(2a)	112,5 (7)	111,6 (7)
C(5) - C(6) - C(6a)	111,3 (7)	111,4 (7)
C(2e)-C(2)-C(2a)	111,1 (7)	110,5 (7)
C(6e) - C(6) - C(6a)	108,3 (7)	108,9 (7)

## Tableau 9 (suite)

On remarque d'abord la distance entre les atomes C(2a) et C(6a). Cette distance (3,196 Å) est très supérieure à celle qu'on observerait si la géométrie du cycle était identique à celle de l'ion piperidonium non substitué: environ 2,4 Å (Goaman & Grant, 1963). Cet écartement des groupements méthyles axiaux est obtenu par une double torsion de la molécule autour des liaisons C(2)-C(3) et C(5)-C(6). Cette torsion devient manifeste si on calcule les angles dièdres entre les plans en zone autour de C(2)-C(3): l'angle dièdre N-C(2)-C(3)-C(4) n'est que de 50,1°, alors que l'angle C(2a)-C(2)-C(3)-C(4) vaut 72,0° (convention de signes de Klyne & Prelog, 1960). En ce qui concerne les angles du cycle, les plus affectés par la distorsion de la molécule sont: C(6)-N-C(2): 120,5° au lieu de l'angle tétraédrique attendu, et C(3)-C(4)-C(5): 113,3° au lieu de 117 à 118° pour un angle C-C(O)-C. Les longueurs de liaison ne semblent pas significativement affectées.

On observe donc que dans TMPH+, comme dans les dérivés bromés de la tétraméthyl-3,3,5,5-cyclohexanone (Goaman & Grant, 1964) et dans le radical nitroxyde tétraméthyl-2,2,6,6-piperidinol-4 oxyde-1 (Lajzérowicz-Bonneteau, 1968), les déformations du cycle se traduisent essentiellement, au niveau des angles de valence, par un pincement de l'angle en C(4) et une augmentation de l'angle en N. Ce phénomène avait également été prévu par Waegell, Pouzet & Ourisson (1963) dans leur étude géométrique de la tétraméthyl-3,3,5,5-cyclohexanone (dont la géométrie est peu différente de celle de TMPH+): pour une distance de 3,4 Å entre les groupements méthyles axiaux, Waegell, Pouzet & Ourisson prévoyaient un angle en C(1) (carbone du groupement carbonyle) de 112°46' et un angle en C(4) de 116°, ainsi qu'un angle dièdre C(1)-C(2)-C(3)-C(4) de 46°. Par contre, trairement à leurs conclusions, nous observons dans TMPH<sup>+</sup> que l'angle en C(3) est supérieur à l'angle en C(2).

## Les groupements méthyles

Nous avons déterminé les positions des atomes d'hydrogène des huit groupements méthyles de l'unité asymétrique. Pour chacun de ces groupements, nous avons représenté sur la Fig. 3(a) et 3(b) la section de la fonction densité électronique différence  $\rho_o - \rho_c$  par le plan passant par le centre des trois atomes d'hydrogène,  $\varrho_c$  étant calculé sans la contribution de l'hydrogène. La forme des pics représentant les atomes d'hydrogène n'est pas essentiellement différente dans les groupements méthyles axiaux et équatoriaux: l'amplitude des mouvements de rotation autour de l'axe  $C-C(H_3)$  ne semble pas plus forte dans les groupements méthyles équatoriaux que dans les axiaux, bien



(b)

C(6'a)



qu'ils soient soumis à une intéraction stérique moindre. Tous les groupements méthyles sont pratiquement bloqués dans une position proche de la position décalée par rapport aux trois liaisons greffées sur l'atome de carbone situé en  $\alpha$  de CH<sub>3</sub>.

Pour préciser ce fait, nous avons calculé les angles dièdres  $\varphi_i = A_i C_{\alpha} CH_i$ , où  $A_i$  et  $H_i$  sont en position '*trans*' par rapport à la liaison  $C_{\alpha} C$  (Fig. 4 et Tableau

## Tableau 10. Position des groupements méthyle (angles en degrés)

 $\varphi_1$  est l'angle dièdre  $A_i C_a C H_i$ , où les atomes  $A_i$  et  $H_i$  sont en *trans* par rapport à la liaison C-C (H<sub>3</sub>) et où  $A_i$  représente: N pour  $\varphi_1$ , C(3) ou C(5) pour  $\varphi_2$ , C(H<sub>3</sub>) pour  $\varphi_3$ .

 $\theta = 180^{\circ} - (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)/3$  est l'écart moyen du groupement méthyle par rapport à la position décalée.

Méthyle	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\theta$
C(2 <i>e</i> )	183	169	182	-2
C(2a)	173	182	166	-6
C(6e)	179	191	192	+ 7
C(6a)	190	197	196	+14
C(2'e)	181	186	183	+ 3
C(2'a)	158	179	176	-9
C(6'e)	195	170	184	+ 3
C(6'a)	191	191	192	+11



Fig. 4. Groupements méthyles. Projection de Newman.



Fig. 5. Projection de la structure cristalline dans la direction b.

10). Dans la position décalée idéale, ces angles seraient égaux à 180°. La dernière colonne du Tableau donne l'écart angulaire moyen par rapport à la position décalée idéale, soit:  $\theta = 180^{\circ} - (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)/3$ . On constate qu'en valeur absolue,  $\theta$  est plus élevé pour les groupements méthyles axiaux que pour les groupements équatoriaux. Compte tenu de l'opposition des signes pour des groupements symétriques, la moyenne de  $\theta$  est de 2° pour les groupements équatoriaux et de 10° pour les groupements axiaux. D'autre part, le sens de la rotation par rapport à la position décalée, dans les groupements axiaux, est toujours celui qui diminue les interactions stériques entre atomes d'hydrogène des deux groupements axiaux de la molécule.

Il semble donc, avec les réserves qu'exige l'imprécision de la position déterminée pour les atomes d'hidrogène, que les groupements méthyles équatoriaux sont pratiquement en position décalée, alors que les axiaux sont tournés par rapport à la position décalée d'un angle  $\theta$  environ égal à 10°. Cette position pourrait résulter d'un compromis entre la minimisation des énergies de deux interactions: celle avec les atomes en  $\beta$  de CH<sub>3</sub>, qui serait minimum dans la position décalée ( $\theta = 0$ ) et celle avec l'autre groupement méthyle axial de la molécule, qui serait minimum pour un angle  $\theta$ voisin de 30°.

## Liaisons hydrogène. Arrangement dans le cristal

L'arrangement dans le cristal est montré sur la Fig. 5. Les liaisons hydrogène N-H····Cl provoquent un enchaînement des ions TMPH<sup>+</sup> par groupes de quatre, avec quatre ions Cl<sup>-</sup>, en couronne autour des axes binaires. Un tel groupe (TMPH<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>)<sub>4</sub> admet presque un axe  $\overline{4}$  confondu avec cet axe binaire: en effet une rotation de 90° autour de l'axe  $[\frac{1}{2}, y, \frac{1}{4}]$  suivie d'une inversion autour du point de cote -0,260 de cet axe (déterminé par moindres carrés) amène l'atome Cl à moins de 0,05 Å de Cl' et la plupart des atomes de la molécule *M* en des positions proches de leurs homologues de *M'*, avec un écart variant de 0,05 (N) à 0,27 Å (O).

Les atomes N-H···Cl sont pratiquement alignés, comme le montre le Tableau 11, et la distance H···Cl (environ 2,3 Å) est très inférieure à la somme des rayons de van der Waals (2,9 Å). Les principaux angles et distances à l'intérieur du groupe (TMPH<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>)<sub>4</sub> sont indiquées sur la Fig. 2. Ce dessin montre également, autour des centres de symétrie de la maille, les canaux (qui traversent tout le cristal, puisque la Figure est une projection) dans lesquels viennent se loger les molécules d'eau, suivant une distribution aléatoire.

#### Tableau 11. Liaisons hydrogène

.∠ N-H···Cl	H···Cl
166°	2,25 Å
165	2,28
159	2,27
172	2,32
	∠ N-H…Cl 166° 165 159 172

Aucune distance entre atomes lourds non liés n'a été trouvée inférieure à la somme des rayons de van der Waals.

Cette étude a été suggérée par M. le Professeur G. Ourisson, qui nous a fourni les cristaux. Qu'il soit remercié pour l'intérêt qu'il a bien voulu manifester pour ce travail.

#### Références

- CORFIELD P. W. R., DOEDENS R. J. & IBERS J. A. (1967). Inorganic Chem. 6, 197.
- GOAMAN L. C. G. & GRANT D. F. (1963). Tetrahedron, 19, 1531.

GOAMAN, L. C. G. & GRANT D. F. (1964). Acta Cryst. 17, 1604.

GOLDSTEIN P., SEFF K. & TRUEBLOOD K. N. (1968). Acta Cryst. B24, 778.

KLYNE W. & PRELOG V. (1960). Experientia, 16, 521.

LAJZÉROWICZ-BONNETEAU J. (1968). Acta Cryst. B24, 196. MOORE F. H. (1963). Acta Cryst. 16, 1169.

PREWITT C. T. (1966). Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least Square Program, SFLS-5.

- REES B. (1969). Thèse, Strasbourg.
- SANDRIS C. & OURISSON G. (1958). Bull. Soc. chim. Fr. p. 1524.
- SCHOMAKER V. & TRUEBLOOD K. N. (1968). Acta Cryst. B24, 63.
- WAEGELL B. & OURISSON G. (1963). Bull. Soc. chim. Fr. p. 495.
- WAEGELL B., POUZET P. & OURISSON G. (1963). Bull. Soc. chim. Fr. p. 1821.
- WAEGELL B. (1964). Bull. Soc. chim. Fr. p. 855.

Acta Cryst. (1971). B27, 940

## The Crystal and Molecular Structures of N-Methylchloroacetamide

## By Yasushi Koyama and Takehiko Shimanouchi

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan

## and Yoichi Iitaka

Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan

### (Received 24 July 1970)

The crystal and molecular structures of N-methylchloroacetamide (ClCH<sub>2</sub>CONHCH<sub>3</sub>) which are stable at room temperature have been determined. The crystal has a monoclinic space group  $P_{21}/n$  and the lattice constants, a=7.55, b=27.26, c=5.11 Å and  $\beta=106.1^\circ$ . The asymmetric unit contains two crystallographically independent molecules I and II, in both of which the Cl–C bond takes *cis* conformation with respect to the C–N bond and the angle  $\psi$  defined by Edsall, Flory, Kendrew, Liquori, Némethy, Ramachandran & Scheraga [J. Mol. Biol. (1966). 15, 339] is 179° in molecule I and 166° in molecule II. Molecules I form one kind of layer and molecules II form another, which stack together along the *b* axis. The packing of the molecules in each layer is almost idential. Some close interlayer contacts are found, which may be responsible for the existence of two kinds of molecular conformation.

#### Introduction

This is one of a series of studies on the conformation of simple peptide molecules (Koyama & Shimanouchi, 1968; Koyama, Shimanouchi, Sato & Tatsuno, 1971) which provide useful information on the internal rotation potentials about the C<sup> $\alpha$ </sup>-C' and N-C<sup> $\alpha$ </sup> axes adjacent to a peptide group -C'ONH-. In the present study, the crystal and molecular structures of the room temperature form of N-methylchloroacetamide (ClCH<sub>2</sub>-CONHCH<sub>3</sub>) have been analysed in order to determine the stable conformation about the C-C axis.

The molecular conformation of this compound was investigated by Mizushima, Shimanouchi, Ichishima, Miyazawa, Nakagawa & Araki (1956) on the basis of the vibrational spectroscopy and dipole moment measurements. In the liquid state and in solutions, they found two rotational isomers, the less polar form and the more polar form. They also found two crystalline modifications. One form contains only the less polar form and is stable at room temperatures, and another contains only the more polar form and is stable at higher temperatures. They suggested that the rotational angle  $\psi$  about the C-C axis is near 150° for the less polar form and the Cl-C bond is situated at an intermediate position between *cis* and *gauche* with respect to the C-N bond. They also suggested that the angle  $\psi$  is near 0° for the more polar form and the Cl-C bond is trans to the C-N bond. The phase transformation between the two crystalline modifications was studied in detail by Miyazawa (1969) and the transition point was reported to be 38°C.