

- CRAVEN, B. M. & VIZZINI, E. A. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1917–1924.
- CRAVEN, B. M., VIZZINI, E. A. & RODRIGUES, M. M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1978–1993.
- DERISSEN, J. L., ENDEMAN, H. J. & PEERDEMAN, A. F. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1349–1354.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- GARTLAND, G. L. & CRAVEN, B. M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1909–1916.
- GATEHOUSE, B. M. & CRAVEN, B. M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1337–1344.
- LIDE, D. R. (1962). *Tetrahedron*, **17**, 125–134.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **6**, 1169–1175.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., p. 260. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- RAMACHANDRAN, G. & SRINIVASAN, R. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 410–411.
- SITSEN, J. M. A. (1972). Thesis, Univ. of Utrecht.
- SPEK, A. L. (1972). *AUDICE, an Algol Program for Automatic Phase Determination in Centrosymmetric Space Groups*.
- VOET, D. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8213–8222.
- WUNDERLICH, H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 168–173.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 790

Polymorphisme du Radical Libre Nitroxyde Tétraméthyl-2,2,6,6 Piperidinone-4 Oxy-1. Affinement de la Structure de la Phase Orthorhombique

PAR D. BORDEAUX ET J. LAJZÉROWICZ

Laboratoire de Spectrométrie Physique (associé au CNRS), Université Scientifique et Médicale, B.P. n° 53, 38041 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 3 septembre 1973, accepté le 18 octobre 1973)

Three crystalline forms have been found for the title compound, $C_9H_{16}NO_2$: orthorhombic, monoclinic and hexagonal. The orthorhombic structure as determined by Shibaeva, Atovmian, Nejgauz, Novakoskaia & Ginzberg [*Zh. Strukt. Khim.* (1972). **13**, 887] has been refined using data from a four-circle diffractometer (space group $Pca2_1$; $a = 7.924$ (3), $b = 11.859$ (5), $c = 10.386$ (5) Å; $Z = 4$; $R = 0.06$). The piperidinone ring has a symmetric twist conformation.

Introduction

La structure de la phase orthorhombique du radical nitroxyde tétraméthyl-2,2,6,6 piperidinone-4 oxy-1 (Fig. 1), a été déterminée, à partir de clichés photographiques par Shibaeva, Atovmian, Nejgauz, Novakoskaia & Ginzburg (1972) (dans la suite nous désignerons ce travail par la référence SANNG et nous appellerons TANO ce composé).

Nous avons identifié trois formes cristallines du TANO et affiné la phase orthorhombique afin de connaître avec plus de précision la forme croisée du cycle et la géométrie du groupement $C \rangle NO$. Ce travail entre dans le cadre des études de structures et de certaines propriétés physiques que nous effectuons sur les radicaux libres nitroxydes (LajzÉrowicz-Bonneteau, 1972).

Partie expérimentale

Le composé a été synthétisé au laboratoire de chimie organique du Centre Nucléaire de Grenoble (Brière, Lemaire & Rassat, 1965). Trois formes ont été identifiées sur monocristaux: monoclinique, orthorhombique et hexagonale. Une analyse chimique précise conduit à la même formule pour ces trois formes, leurs spectres infrarouge sont identiques. Les caractéristi-

ques des mailles cristallines obtenues à partir de clichés de Weissenberg sont données dans le Tableau 1. Il existe une relation entre les mailles orthorhombique et hexagonale puisque:

$$\begin{aligned} |a'| &= |3c_{\text{ort}} + 2a_{\text{ort}}| \simeq a_{\text{hex}} \\ |c'| &= |3c_{\text{ort}} - 2a_{\text{ort}}| \simeq b_{\text{hex}} \\ (a', c') &\simeq 120^\circ \\ b_{\text{ort}} &\simeq 2c_{\text{hex}} \end{aligned}$$

Une relation existe également entre la maille monoclinique et la maille hexagonale, deux des paramètres étant égaux. Les cristaux hexagonaux se présentent sous forme d'aiguilles très fines accolées les unes aux autres, et il est difficile d'obtenir des clichés corrects; des extinctions supplémentaires aux extinctions classiques des groupes hexagonaux sont observées.

Nous avons quelques difficultés à préciser les domaines d'existence de ces trois formes. Les cristaux orthorhombiques obtenus à partir de solutions dans différents solvants (acétone, chloroforme) ou par sublimation sont stables, leur température de fusion est 38°C . Les cristaux monocliniques obtenus par sublimation à basse température (10°C) par recristallisation dans d'autres solvants (eau, hexane, éther) ou par fusion de la forme hexagonale, se transforment assez rapidement en un mélange de cristaux orthorhombiques et hexagonaux. Cette transformation se produit aussi

quand on pile les cristaux. Les cristaux hexagonaux obtenus par évaporation de solutions dans l'éther de pétrole ont une température de fusion de 58°C.

Affinement de la structure du TANO orthorhombique

Les intensités ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique Siemens (méthode à cinq points, Mo $K\alpha$). Les coordonnées des atomes de la référence SANNG ont été utilisées au départ, les atomes d'hydrogène ont été localisés par des synthèses de Fourier différence.

L'affinement final (ORFLS, Busing, Martin & Levy, 1973) a été mené dans les conditions suivantes:

- 1088 réflexions,
- 156 paramètres variables (coordonnées de tous les

atomes et coefficients d'agitation anisotrope des atomes lourds),

- pondération du type Cruickshank (1969).

Les facteurs R finaux valent:

$$R_{\text{non pondéré}} = 0,059$$

$$R_{\text{pondéré}} = 0,080.$$

Les coordonnées des atomes et les paramètres d'agitation thermique des atomes lourds sont donnés dans les Tableaux 2 et 3.*

* La liste des facteurs de structure est disponible à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30262, 17 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Données cristallographiques

	Forme orthorhombique		Forme monoclinique		Forme hexagonale
		Ref: SANNG		Ref: SANNG	
Paramètres de maille	$a = 7,924 (3) \text{ \AA}$ $b = 11,859 (5)$ $c = 10,386 (5)$ (Diffractomètre automatique)	$a = 7,94 \pm 0,03 \text{ \AA}$ $b = 11,94 \pm 0,05$ $c = 10,54 \pm 0,04$	$a = 28,2 \pm 0,2 \text{ \AA}$ $b = 6,04 \pm 0,05$ $c = 36,0 \pm 0,4$	$a = 14,2 \text{ \AA}$ $b = 6,15$ $c = 17,4$	$a = 36,0 \pm 0,4 \text{ \AA}$ $c = 6,08 \pm 0,05$
Groupe d'espace	$Pca2_1$	$Pca2_1$	Cc	Non précisé	
Z	4	4	24	6	
Volume par molécule	244 \AA^3	250 \AA^3	252 \AA^3	250 \AA^3	

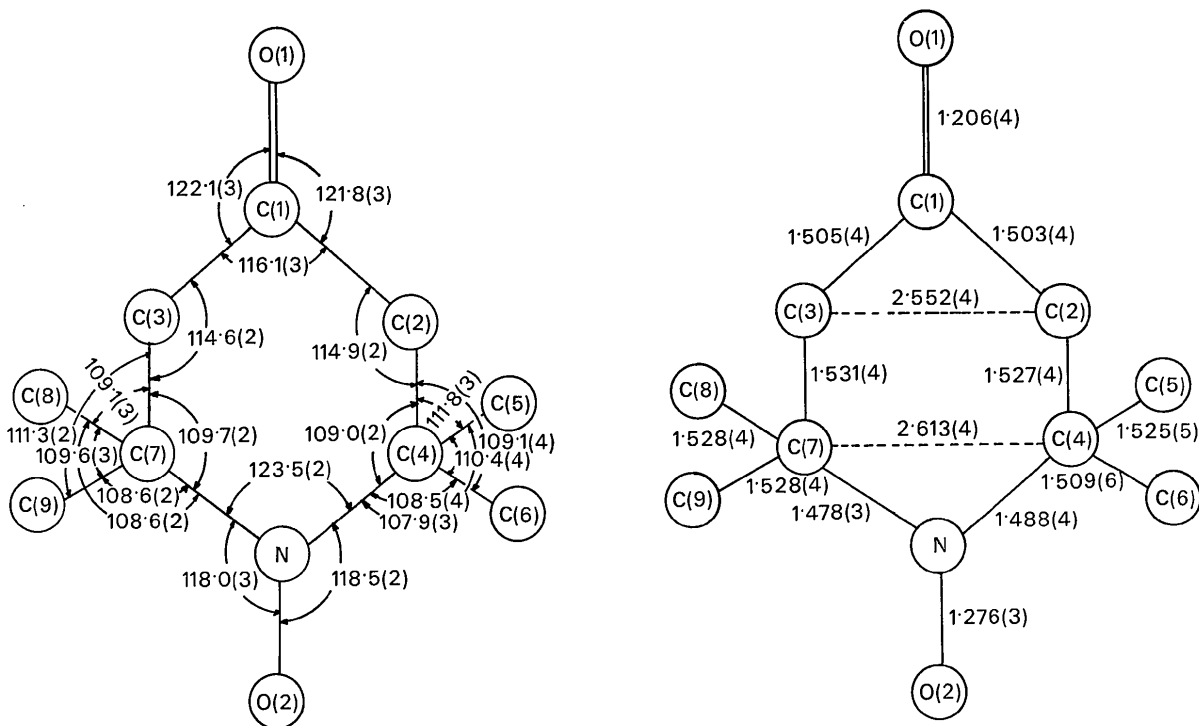


Fig. 1. Distances et angles de la molécule.

Tableau 2. Coordonnées et paramètres d'agitation thermique ($\times 10^4$) des atomes (sauf les H) avec leurs deviations standards

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	3677 (4)	8218 (3)	4720	145 (4)	68 (2)	74 (2)	6 (2)	19 (3)	0 (2)
C(2)	3189 (4)	7445 (3)	5805 (5)	120 (3)	75 (2)	92 (3)	3 (2)	6 (3)	3 (2)
C(3)	5539 (4)	8417 (3)	4543 (4)	148 (5)	86 (2)	64 (2)	-9 (2)	4 (3)	11 (2)
C(4)	4545 (4)	6599 (2)	6202 (4)	152 (4)	55 (1)	79 (2)	-2 (2)	-2 (3)	-3 (2)
C(5)	4841 (6)	5709 (4)	5165 (6)	223 (8)	78 (3)	140 (4)	7 (4)	-23 (5)	-41 (2)
C(6)	4032 (12)	6048 (6)	7452 (6)	353 (15)	97 (4)	111 (5)	-21 (6)	22 (6)	38 (3)
C(7)	6591 (3)	8285 (2)	5770 (4)	119 (3)	65 (2)	75 (2)	-4 (2)	-6 (2)	0 (2)
C(8)	8461 (5)	8262 (5)	5412 (6)	110 (4)	141 (4)	142 (5)	-7 (3)	8 (4)	-5 (4)
C(9)	6259 (5)	9250 (3)	6712 (5)	208 (6)	66 (2)	102 (3)	1 (3)	-26 (4)	-12 (2)
N	6163 (3)	7210 (2)	6411 (4)	138 (3)	62 (2)	87 (2)	5 (2)	-24 (2)	2 (1)
O(1)	2635 (4)	8659 (3)	4040 (4)	195 (5)	114 (2)	144 (4)	5 (3)	-60 (4)	36 (3)
O(2)	7240 (4)	6786 (3)	7186 (5)	229 (6)	97 (2)	172 (4)	11 (3)	-99 (4)	35 (2)

Tableau 3. Coordonnées des atomes d'hydrogène avec leurs deviations standards ($\times 10^3$)

H(21)	298 (5)	808 (3)	659 (4)
H(22)	212 (5)	699 (3)	560 (4)
H(31)	577 (5)	922 (4)	428 (4)
H(32)	613 (6)	779 (3)	391 (4)
H(51)	593 (8)	526 (4)	558 (5)
H(52)	526 (8)	603 (4)	425 (6)
H(53)	399 (8)	522 (4)	508 (5)
H(61)	516 (8)	558 (5)	775 (6)
H(62)	420 (12)	591 (8)	766 (9)
H(63)	395 (8)	650 (5)	804 (7)
H(81)	871 (6)	767 (5)	492 (5)
H(82)	926 (6)	807 (5)	625 (6)
H(83)	873 (5)	912 (5)	489 (6)
H(91)	516 (6)	936 (3)	687 (4)
H(92)	712 (6)	927 (4)	736 (5)
H(93)	656 (6)	2 (3)	632 (4)

Discussion de la structure

Les distances intramoléculaires et les angles sont portés sur la Fig. 1. La valeur moyenne des liaisons C-H est de 1,02 Å avec un écart standard de 0,08. Certaines distances diffèrent assez sensiblement de celles déjà mentionnées (SANNING, 1972) par exemple C(1)-C(2): 1,503 Å au lieu de 1,55 Å; N-O(2): 1,276 Å au lieu de 1,30 Å; angle C(7)-N-C(4): 123,5° au lieu de 121°.

Le groupement C(7)NC(4)O(2) est plan [autour de N la somme des trois angles de liaison vaut 360,0 (5)°]. Ce qui apparaît de façon précise, c'est la forme croisée très symétrique du cycle. Les 4 atomes O(2), N, C(1) et O(1) sont alignés et la droite qui les joint est un axe 2 pour la molécule.

[Les angles entre plans valent:

$$\begin{aligned} \text{O(1)C(1)C(2)/O(1)C(1)C(3)} &: 178,6 (9)^\circ, \\ \text{O(1)C(1)C(2)/C(3)C(1)N} &: 58,2 (2)^\circ, \\ \text{O(1)C(1)C(2)/C(2)C(1)N} &: 57,9 (2)^\circ.] \end{aligned}$$

Sur la Fig. 2, nous avons tracé la projection de la molécule parallèlement à son plan moyen.

Les distances intermoléculaires ont des valeurs classiques pour des liaisons de type van der Waals; les plus courtes sont:

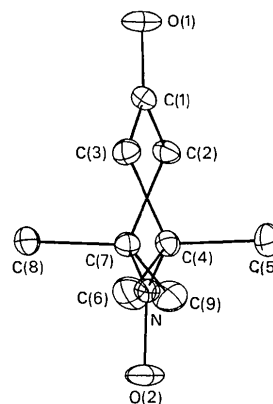


Fig. 2. Projection de la molécule sur le plan contenant les atomes O(1), C(1), N, O(2) et perpendiculaire au plan moyen du cycle (ORTEP, ellipsoïde de vibration: probabilité 50 %).

$$\begin{aligned} \text{C(5)-C(6}^i) & 3,62 \text{ \AA} \\ \text{C(6)-C(6}^{ii}) & 3,62 \\ \text{O(1)-C(8}^{iii}) & 3,63 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} i & -x, -y, -\frac{1}{2} + z \\ ii & -x, -y, \frac{1}{2} + z \\ iii & x-1, y, z. \end{aligned}$$

Nous remercions vivement M Michel Thomas ingénieur à l'Institut Laue Langevin de Grenoble, qui a participé aux mesures sur le diffractomètre.

Références

- BRIÈRE, R., LEMAIRE, H. & RASSAT, A. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **11**, 3273-3283.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1973). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1969). *Crystallographic Computing*, p. 195. Edité par F. R. AHMED. Copenhagen: Munksgaard.
- LAJZÉROWICZ-BONNETEAU, J. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **95**, 202-205.
- SHIBAEVA, R. P., ATOVMIAN, L. O., NEJGAUZ, M. G., NOVAKOSKAIA, L. A. & GINZBURG, S. L. (1972). *Zh. Strukt. Khim.* **13**, 887.