

Le Sel de l' α -Phényl-éthylamine (*S*)($-$) et de l'Acide Trichloro-2,2,2 Hydroxy-1 Ethylphosphonique Monométhyl Ester (*R*)($-$)

PAR MARIE-CLAIRE BRIANSO ET EVELYNE SURCOUF

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 4 juillet 1977, accepté le 15 septembre 1977)

Abstract. $C_6H_5-CH(CH_2)-NH_2 \cdot CCl_3-CH(OH)-P(O)(OH)-O-CH_3$, monoclinic, space group $P2_1$, $a = 13.520$ (4), $b = 6.138$ (2), $c = 10.057$ (3) Å, $\beta = 103.22$ (0.20)°, $Z = 2$. The structure was solved by direct methods. Full-matrix least-squares refinement converged at $R = 0.051$ and $R_w = 0.037$ for all the 2668 observed reflexions. The molecules are linked by hydrogen bonds in columns parallel to the 2_1 axis.

Introduction. L'étude du sel de l' α -phényl-éthylamine (*S*)($-$) et de l'acide trichloro-2,2,2 hydroxy-1 éthylphosphonique monométhyl ester (*R*)($-$) s'inscrit dans une étude de la stéréochimie du phosphore concernant plusieurs dérivés du trichlorfon, et par conséquent du trichlorfon lui-même dont la structure a déjà été déterminée (Höhne & Lohs, 1969). La connaissance de la configuration absolue de l'amine permet de déduire la configuration absolue de l'acide. D'autre part, ce sel est un élément supplémentaire à l'étude de la séparation des sels diastéréoisomères entreprise précédemment (Leclercq & Jacques, 1975; Brianso, 1976, 1978).

Les mesures d'intensité ont été effectuées sur un diffractomètre Philips PW 1100 en utilisant la radiation Cu $K\alpha$. Les positions des atomes de Cl, C, N, O ont été déterminées à l'aide du programme *MULTAN*, celles des atomes H par série différence; les atomes H des groupements $-CH_3$ de l'amine et $-C-OH$ de l'acide n'ont pu être localisés, et les affinements se sont poursuivis avec 14 atomes H sur 18. Le Tableau 1 donne les paramètres atomiques.*

Discussion. La Fig. 1(a) et (b) regroupe les valeurs numériques caractérisant la géométrie moléculaire; la distance P–C(2) est grande (1,853 Å). Trois atomes H autour de N montrent le déplacement de l'atome H provenant de l'acide vers la base.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33039: 14 pp.). 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. Paramètres atomiques ($\times 10^4$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
P	1234 (1)	8803 (0)	7546 (1)
Cl(1)	3820 (1)	8559 (3)	9362 (1)
Cl(2)	3541 (1)	12768 (2)	10462 (1)
Cl(3)	2351 (1)	9132 (3)	10983 (1)
O(1)	1414 (3)	12629 (5)	8673 (6)
O(2)	343 (2)	8768 (5)	8308 (3)
O(3)	815 (2)	9739 (5)	6153 (3)
O(4)	1721 (3)	6594 (6)	7605 (5)
N	–1185 (2)	8856 (6)	4748 (3)
C(1)	2907 (3)	10343 (6)	9744 (4)
C(2)	2106 (3)	10949 (6)	8429 (4)
C(3)	85 (4)	6924 (9)	9042 (6)
C(4)	–1914 (4)	10982 (11)	6347 (6)
C(5)	–1942 (3)	8739 (9)	5637 (4)
C(6)	–2977 (3)	8132 (6)	4768 (4)
C(7)	–3442 (4)	6242 (9)	5033 (6)
C(8)	–4404 (4)	5633 (10)	4215 (7)
C(9)	–4862 (4)	6934 (11)	3179 (6)
C(10)	–4436 (3)	8877 (12)	2911 (4)
C(11)	–3482 (3)	9476 (8)	3705 (4)
H(C2)	2444	1111	8000
H(O1)	1124	1261	8437
H1(C3)	–53	6068	8592
H2(C3)	–444	6667	9000
H3(C3)	–114	7170	9666
H1(N)	9147	–1076	4905
H2(N)	8856	–2283	4344
H3(N)	8711	–199	4083
H(C5)	8213	–2367	6279
H(C7)	6793	–4991	5805
H(C8)	5252	–5310	4429
H(C9)	4776	–3294	3126
H(C10)	5177	9612	2137
H(C11)	6677	586	3373

L'empilement moléculaire peut être décrit comme une colonne de molécules (A^-, B^+) liées par un réseau de liaisons H tridimensionnel centré autour de l'axe 2_1 . [$N \cdots O(3) = 2,803$; $N \cdots O(3) (2_1) = 2,768$; $N \cdots O(4) = 2,857$ Å]. Ce réseau est renforcé par la liaison H entre les atomes O(4) et O(1) ($d = 2,711$ Å) appartenant à deux molécules différentes translattées d'une maille suivant l'axe b .

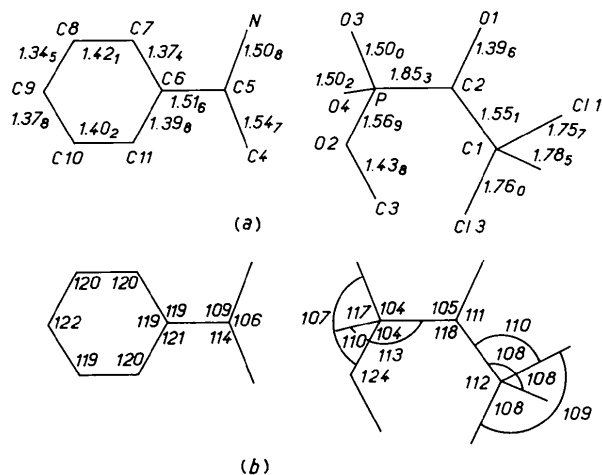


Fig. 1. (a) Longueurs de liaison (Å), $\sigma = 0,006$ Å. (b) Angles de valence (°), $\sigma = 0,7^\circ$.

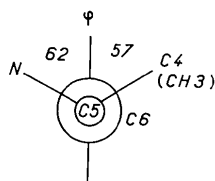


Fig. 2. Représentation de Newman suivant la liaison C*-C(ϕ) de la molécule de base.

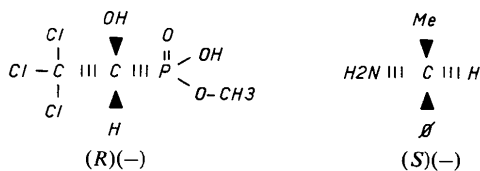
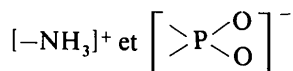


Fig. 3. Configuration absolue de l'acide et de la base.

Les liaisons H entre les atomes O(1) et O(4) d'une part et les forces électrostatiques entre les pôles



matérialisées par les liaisons H, N...O(3) et N...O(4), rendent la colonne moléculaire très rigide.

Par contre, les colonnes s'empilent les unes sur les autres en respectant les distances de van der Waals

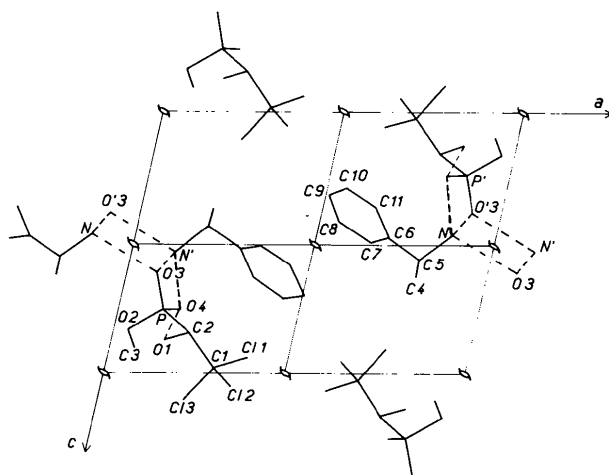


Fig. 4. Projection de la structure sur le plan (010).

moyennes. Cet empilement a été trouvé systématiquement lors de l'étude des sels pour lesquels l' α -phényl-éthylammonium est utilisé comme base (Brianso, 1976, 1978). La représentation de Newman montre que l'atome H lié au C(5) est en position éclipsée par rapport au noyau benzénique (Fig. 2).

La connaissance de cette structure permet de déterminer la configuration absolue de l'acide connaissant celle de la base, car celle-ci a été établie par ailleurs (Jacques, Gros & Bourcier, 1977); nous en avons déduit que l'acide était (R)(-). (Fig. 3).

La Fig. 4 montre la projection de la structure sur le plan (010).

Ce travail est fait en collaboration avec J. Jacques et M. J. Brienne (Laboratoire de Chimie Organique des Hormones, Collège de France).

Références

- BRIANSO, M. C. (1976). *Acta Cryst.* B32, 3040-3045.
 BRIANSO, M. C. (1978). *Acta Cryst.* B34, 679-680.
 HÖHNE, E. & LOHS, K. (1969). *Z. Naturforsch. Teil. B*, 24, 1071-1074.
 JACQUES, J., GROS, C. & BOURCIER, S. (1977). *Stereochemistry*. Vol. 4. *Absolute Configurations of 6000 Selected Compounds with One Asymmetric Carbon Atom*, edited by H. B. KAGAN, p. 103. Stuttgart: Georg Thieme.
 LECLERCQ, M. & JACQUES, J. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2052-2056.