

Other geometrical parameters of the N—O group in (2) are summarized in Table 7 with those previously published for some linear five- and six-membered-ring nitroxides.

The N—O length is almost the same for all compounds, whereas the C—N—C angle increases with the ring size. It is clear that increasing the ring size will make the value of this angle close to that found for the open form. Nevertheless, the values of the C—N—C angle, and of the out-of-plane angle  $\alpha$  are directly related to the hybridization of the N atom and the spin density on that atom: ESR experiments show an increase of the N atom hyperfine splitting  $a_N$  with the ring size.

The authors thank Mr J. Laugier who wrote most of the programs used in this work, and Drs R. Briere, R. Ramasseul and D. Clark for reviewing the manuscript.

#### References

- AMENT, S. S., WETHERINGTON, J. B., MONCRIEF, J. W., FLOHR, K., MOCHIZUKI, M. & KAISER, E. T. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7896–7897.
- ANDERSEN, B. & ANDERSEN, P. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 2728–2736.
- BERLINER, L. J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1198–1202.
- BOCIAN, D. F. & STRAUSS, H. L. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2876–2882.
- BOEYENS, J. C. A. & KRUGER, G. J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 668–672.
- BORDEAUX, D. & LAJZÉROWICZ, J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 790–792.
- BORDEAUX, D. & LAJZÉROWICZ, J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1837–1840.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1959). *ORFLS*. Report ORNL-59-4-37. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CAPIOMONT, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2298–2301.
- CAPIOMONT, A., BORDEAUX, D. & LAJZÉROWICZ, J. (1972). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **275**, 317–320.
- CHION, B., CAPIOMONT, A. & LAJZÉROWICZ, J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 618–619.
- CHION, B. & THOMAS, M. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 472–473.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- LAJZÉROWICZ-BONNETEAU, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 196–199.
- LINNETT, J. W. (1961). *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2643–2653.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- ROZANTSEV, E. G. & PAPKO, R. A. (1962). *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* p. 2254.
- ROZANTSEV, E. G. & PAPKO, R. A. (1963). *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* pp. 764–765.
- SHIBAeva, R. P., ATOVMYAN, L. O., NEIGAUV, M. G., NOVAKOVSKAYA, L. A. & GINZBURG, S. L. (1972). *Zh. Strukt. Khim.* **13**, 887–892.
- TURLEY, J. W. & BOER, F. P. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1641–1644.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 2153–2161

## Structure Cristalline et Moléculaire d'un Spirophosphorane à Liaison P—H Contenant les Ligands (+) $\psi$ -Ephédrine et D-Phénylglycine: le Diméthyl-3,4 Diphényl-2,8 Dioxo-1,6 Diaza-4,9 Phospha(V)-5 Spiro[4.4]nonanone-7. Configuration Absolue de l'Atome de Phosphore

PAR JEAN DEVILLERS, BERNARD GARRIGUES ET ROBERT WOLF

*Equipe de Recherches du CNRS N° 82, Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse CEDEX, France*

ET JEAN-JACQUES BONNET

*Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, BP 4142, 31030 Toulouse CEDEX, France, et Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse CEDEX, France*

(Reçu le 29 janvier 1979, accepté le 21 mai 1979)

#### Abstract

$C_{18}H_{21}N_2O_3P$ ,  $M_r = 344.35$ , is orthorhombic, space group  $P2_12_12_1$  with  $a = 11.315$  (2),  $b = 17.455$  (3) and  $c = 8.748$  (2) Å,  $V = 1728$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_m = 1.30$  (2),  $d_c = 1.311$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(Cu K\alpha) = 1.55$  mm<sup>-1</sup>. The

0567-7408/79/092153-09\$01.00

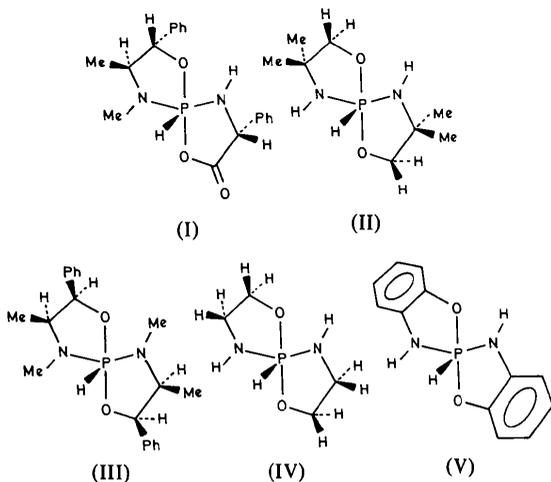
crystal and molecular structure of the title compound separated in a pure enantiomeric form has been solved. The three-dimensional data were recorded at room temperature with a kappa-geometry diffractometer. The atomic parameters were refined by full-matrix least-squares calculations; the final  $R$  index is 0.056.

© 1979 International Union of Crystallography

The molecular structure corresponds to a slightly distorted trigonal bipyramid around the P atom whose absolute configuration is that of a left helix (*M*). Both five-membered rings have envelope conformations. The torsion angle around the C—C bond of the (+) $\psi$ -ephedrine ligand is such that the phenyl and methyl substituents are in disordered positions. The axial P—O bond linked to the carbonyl group is significantly longer than normal [1.797 (3) Å]. In the crystal, chains of molecules are linked by hydrogen bonds.

### Introduction

L'étude des structures moléculaires de spirophosphoranes a été l'objet de nombreux travaux. La première détermination de structure à l'état solide de spirophosphorane à liaison P—H a été réalisée par diffraction de rayons X par Newton & Collier (1971) sur le composé (II). Depuis cette date trois autres structures, dans lesquelles le phosphore est entouré par deux atomes d'azote, deux atomes d'oxygène et un atome d'hydrogène, ont été résolues respectivement par Newton, Collier & Wolf (1974) [composé (III)] et par Meunier, Day, Devillers & Holmes (1978) [composés (IV) et (V)]. Signalons enfin l'intéressante monographie de Sheldrick (1978) qui regroupe l'ensemble des données cristallographiques obtenues sur les dérivés du phosphore pentacoordiné.



L'étude du composé (I) présentait cependant plusieurs points d'intérêt. Il était important de voir, en premier lieu dans quelle mesure la géométrie du cycle du ligand amino-acide affectait la géométrie bipyramidale trigonale de la molécule au niveau de l'atome de phosphore; ensuite, dans la mesure où les atomes d'hydrogène pouvaient être localisés, de pouvoir comparer la longueur de la liaison P—H avec la seule connue dans ce type de composé [mesurée sur (IV)]. Par ailleurs, lorsque nous avons entrepris cette

étude, de nombreux composés de cyclisation de la (+)-pseudo-éphédrine avaient été synthétisés mais la conformation de ce ligand n'avait été étudiée par rayons-X que sommairement par Bailey, Harrison & Masson (1968) sur un complexe du cuivre(II). Entre temps Mathew & Palenik (1977) ont déterminé par rayons-X les structures de la (+)-pseudo-éphédrine libre et de son chlorhydrate, ce qui apportait une base de comparaison intéressante pour la conformation du ligand dans le composé (I).

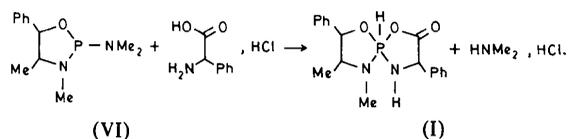
Enfin nos différentes études, par polarimétrie, de l'épimérisation par processus régulier, des spirophosphoranes optiquement actifs, ayant montré l'influence prédominante de l'hélicité au niveau de l'atome de phosphore sur le sens d'évolution du pouvoir rotatoire de la molécule, il importait de vérifier cette règle empirique et le cas échéant de l'étendre aux composés renfermant un ligand amino-acide.

Une des conditions permettant d'élucider ce dernier point était de disposer d'un diastéréoisomère optiquement pur. Cela a été rendu possible, bien que la synthèse mène à un mélange, par l'existence pour ce composé d'une transformation asymétrique de second ordre.

### Partie expérimentale

#### Préparation

Le diméthyl-3,4 diméthylamino-2 phényl-5 oxazaphospholane-1,3,2 (VI) dérivant de la (+)-pseudo-éphédrine réagit avec le chlorhydrate de la D-phénylglycine pour conduire à un mélange de deux diastéréoisomères (Garrigues, Munoz, Koenig, Sanchez & Wolf, 1977; Garrigues, Houalla, Brazier & Wolf, 1978):



En laissant cristalliser lentement le mélange des diastéréoisomères dans le benzène, l'un d'entre eux est isolé énantiomériquement pur.

On doit noter que, aussi bien dans cette réaction que dans celle de la synthèse du composé (VI) les atomes de carbone chiraux ne sont pas centres réactifs et ne sont pas épimérisables dans les conditions de la réaction. La configuration absolue qu'ils ont dans le (+) $\psi$ -éphédrine et la D-phénylglycine est donc conservée.

#### Données physiques et cristallographiques

Le cristal choisi se présente sous forme d'un petit parallélépipède transparent de dimensions 1,54 × 0,26 × 0,24 mm. Il est suffisamment stable à l'air pour être

collé au bout d'une fibre de verre. La maille et le système cristallin ont été déterminés à partir de films obtenus à l'aide d'une chambre de précession permettant d'obtenir de plus des clichés de De Jong (Explorer Stoe). Le composé (I) cristallise dans le système orthorhombique. Les extinctions systématiques observées sur films ( $h = 2n + 1$  pour  $h00$ ,  $k = 2n + 1$  pour  $0k0$  et  $l = 2n + 1$  pour  $00l$ ) et confirmées par l'enregistrement des intensités, conduisent au groupe spatial  $P2_12_12_1$ . La masse volumique calculée pour quatre molécules du composé (I) par maille ( $1,311 \text{ Mg m}^{-3}$ ) est en bon accord avec la masse volumique expérimentale ( $1,30 \pm 0,2 \text{ Mg m}^{-3}$ ) évaluée par flottation dans un mélange de tétrachlorure de carbone-hexane.

La mesure de l'intensité des réflexions a été réalisée en montant le monocristal sur un diffractomètre automatique à géométrie kappa CAD-4 Enraf-Nonius. Les conditions d'enregistrement sont présentées dans le Tableau 1. L'examen de l'intensité des réflexions de contrôle ayant montré une décroissance isotrope, continue et régulière atteignant au maximum 4% de l'intensité initiale, une correction linéaire a été appliquée aux données qui ont été ensuite traitées de façon classique en utilisant la valeur de 0,02 pour  $p$  (Mosset, Bonnet & Galy, 1977).

Finalement 1545 réflexions indépendantes satisfaisant à la relation  $|F_o|^2 > 3\sigma(|F_o|^2)$  ont été retenues pour la détermination de la structure.

#### Tableau 1. Conditions d'enregistrement et d'affinement

Toutes les grandeurs marquées d'un astérisque ont été définies dans un précédent mémoire (Mosset, Bonnet & Galy, 1977).

##### (a) Conditions d'enregistrement

Température: 295 K  
 Radiation: cuivre,  $\lambda(K\alpha_1) = 1,54051 \text{ \AA}$   
 Monochromatisation: cristal de graphite orienté  
 Distance cristal-détecteur: 208 mm  
 Fenêtre du détecteur: hauteur = 4 mm, largeur =  $(4,50 + 0,40 \text{ tg } \theta)^\circ$   
 Angle de 'take-off':  $7,0^\circ$   
 Mode de balayage:  $\theta-2\theta$   
 Angle de Bragg maximum:  $77^\circ$   
 Amplitude de balayage:  $\Delta\theta = \Delta\theta_o + B \text{ tg } \theta$ ;  $\Delta\theta_o = 1,70^\circ$ ;  $B = 0,142^\circ$   
 Valeurs déterminant la vitesse de balayage:  
 $\sigma_{\text{pre}}^* = 0,50$ ,  $\sigma^* = 0,004$ ,  $V_{\text{pre}}^* = 20,1166^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $T_{\text{max}}^* = 90 \text{ s}$   
 Contrôles d'intensité  
 Réflexions choisis: 004, 044, 610, 0,10,0, 251  
 Périodicité: 7200 s

##### (b) Conditions d'affinement

Nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires:  
25

Nombre de réflexions enregistrées: 2079  
 Nombre de réflexions indépendantes: 2057  
 Nombre de réflexions utilisées: 1545  
 Nombre de variables affinées: 149

Indices résiduels:

$$R = \frac{\sum |k|F_o| - |F_c|}{\sum |k|F_o|}$$

$$R_w = \frac{1}{\sum w(|k|F_o| - |F_c|)^2} \sum w k^2 F_o^2)^{1/2}$$

\* Valeurs déterminées expérimentalement.

#### Détermination de la structure

La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd et affinée par les techniques de moindres carrés en inversant la totalité de la matrice des équations normales, en minimisant l'expression  $\sum |w(k|F_o| - |F_c|)|^2$  où  $F_o$  et  $F_c$  sont les amplitudes des facteurs de structure observés et calculés,  $w$  est le facteur de pondération pris égal à  $4F_o^2/\sigma^2(F_o^2)$  et  $k$  est un coefficient de mise à l'échelle des  $F_o$  et  $F_c$ . Les rapports de convergence sont définis dans le Tableau 1. Les facteurs de dispersion atomique sont ceux proposés par Cromer & Waber (1974); ceux du phosphore, de l'oxygène et de l'azote sont corrigés des parties réelles et imaginaires de la dispersion anormale.

L'étude de la fonction de Patterson permet de repérer la position de l'atome de phosphore, des atomes d'oxygène O(1) et O(2) et d'un atome d'azote N(2). Plusieurs affinements en alternance avec l'examen de séries de Fourier permettent de localiser tous les atomes hormis ceux d'hydrogène. L'affinement des paramètres de tous ces atomes et de leurs facteurs de température isotropes conduit à  $R = 0,102$  et  $R_w = 0,124$ . Dans le but de réduire le nombre de paramètres, avant l'introduction des atomes d'hydrogène, les groupements phényle ont été traités en groupes rigides en attribuant une symétrie  $D_{6h}$  à ces cycles, avec des longueurs de liaisons C—C = 1,392 et C—H = 0,97 Å. Un cycle d'affinement supplémentaire portant, d'une part, sur les coordonnées fractionnaires et les paramètres thermiques anisotropes des atomes affinés individuellement et, d'autre part, sur les paramètres de groupe et les facteurs d'agitation thermique individuels isotropes des atomes des groupes autres que les hydrogènes a mené à  $R = 0,074$  et  $R_w = 0,095$ . Dans ce cycle, les facteurs individuels d'agitation thermique ( $B$ ) des atomes d'hydrogène des groupes phényles ont été pris supérieurs d'une unité à celui de l'atome de carbone porteur et maintenus fixes.

A ce stade, tous les autres atomes d'hydrogène ont été localisés par des séries de Fourier différence (dans des plans obliques pour les atomes des groupes méthyles). Les maxima de densité électronique correspondant aux positions des atomes d'hydrogène s'étagaient de 0,055 à 0,85 e Å<sup>-3</sup> et correspondaient aux pics les plus intenses de la carte. Pour l'atome H(P) elle était de 0,85 e Å<sup>-3</sup>. Dans les stades ultérieurs d'affinement de la structure, les facteurs individuels d'agitation thermique isotropes de ces atomes ont été maintenus fixes et égaux à 1 Å<sup>2</sup> de plus que ceux des atomes lourds auxquels ils sont liés. Les coordonnées fractionnaires ont également été maintenues fixes, sauf ceux des atomes d'hydrogène liés au phosphore, à l'azote N(2) et aux atomes de carbone C(1), C(2) et C(11) en raison, d'une part, de l'intérêt que présente l'estimation de la longueur P—H et, d'autre part, en vue de corrélater les valeurs de certains angles dièdres avec les constantes de couplage vicinales en RMP.

Dans les derniers affinements, l'examen de la structure ayant montré que les configurations absolues des atomes de carbone des ligands étaient identiques à celles connues pour ces composés (Portoghesi, 1967) c'est-à-dire *1S,2S* pour la (+) $\psi$ -éphédrine et *1R* pour la D-phénylglycine, il en a été déduit que la con-

Tableau 2. *Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique isotropes ou isotropes équivalents pour les atomes indépendants*

Les écarts types, mentionnés entre parenthèses, affectent les derniers chiffres des valeurs indiquées. Le paramètre d'agitation thermique isotrope équivalent est déduit des valeurs des composantes du tenseur anisotrope par la relation:

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_{i,j} (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j) \beta_{ij} \text{ avec } \sigma(B_{eq}) = \frac{1}{3} \sum_{i,j} (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j) \cdot \sigma(\beta_{ij}).$$

	x	y	z	$B_{eq}$ ou $B^*$ ( $\text{\AA}^2$ )
P	4432 (1)	1085 (1)	-61 (2)	3,50 (5)
O(1)	5897 (3)	1125 (2)	93 (5)	4,0 (2)
O(2)	2856 (3)	1093 (2)	-329 (5)	4,0 (2)
O(3)	1346 (3)	1909 (2)	-527 (5)	4,6 (2)
N(1)	4354 (4)	307 (2)	1023 (5)	3,7 (2)
N(2)	4314 (4)	1978 (3)	531 (6)	3,9 (2)
C(1)	5508 (5)	83 (3)	1683 (7)	3,3 (2)
C(2)	6400 (5)	402 (3)	538 (7)	3,3 (2)
C(3)	3318 (5)	-14 (4)	1780 (10)	5,9 (4)
C(4)	5625 (6)	-792 (3)	1871 (8)	5,2 (3)
C(11)	3147 (4)	2299 (3)	798 (7)	3,2 (2)
C(12)	2337 (4)	1761 (3)	-101 (7)	3,2 (2)
H(P)	4670 (50)	950 (30)	-1720 (70)	4,5*
HN(2)	5050 (60)	2250 (30)	570 (80)	4,8*
HC(1)	5590 (60)	340 (30)	2640 (80)	4,3*
HC(2)	6500 (60)	120 (40)	-110 (90)	4,2*
HC(11)	3080 (50)	2830 (30)	180 (80)	4,2*

\* Paramètres non affinés (voir texte).

Tableau 3. *Coordonnées réduites ( $\times 10^3$ ) et facteurs isotropes de température des atomes d'hydrogène des groupes méthyles*

	$x^*$	$y^*$	$z^*$	$B$ ( $\text{\AA}^2$ )*
HC(3)	342	-55	194	6,7
H'C(3)	265	6	115	6,7
H''C(3)	321	23	273	6,7
HC(4)	563	-102	88	6,2
H'C(4)	634	-93	238	6,2
H''C(4)	498	-98	244	6,2

\* Paramètres non affinés (voir texte).

Tableau 4. *Paramètres des groupes phényles: coordonnées réduites des centres et angles d'orientation (rad)*

GP(1) et GP(2) sont les groupes respectivement liés aux atomes C(2) et C(11).

Groupe	$x_c$	$y_c$	$z_c$	$\delta$	$\epsilon$	$\eta$
GP(1)	0,8773 (2)	0,0674 (2)	-0,1691 (3)	0,368 (3)	-2,656 (3)	0,371 (3)
GP(2)	0,2312 (2)	0,2294 (2)	0,3942 (3)	0,877 (3)	2,874 (2)	1,827 (3)

figuration absolue de l'atome de phosphore était établie. Les rapports finals sont  $R = 0,056$  et  $R_w = 0,061$ .

Le Tableau 2 rassemble les différents paramètres atomiques avec les écarts types correspondants pour tous les atomes affinés individuellement.\* Le Tableau 3 donne les coordonnées réduites utilisées pour les atomes d'hydrogène des groupes méthyles. Les paramètres de groupe, tels qu'ils ont été définis par La Placa & Ibers (1965), pour les substituants phényles sont notés dans le Tableau 4. Enfin le Tableau 5 rassemble les coordonnées et facteurs isotropes d'agitation thermique des atomes affinés en groupes rigides. Les coordonnées dans le système d'axe interne sont celles calculées par Willson, Mathis, Burgada, Enjalbert, Bonnet & Galy (1978).

### Description et discussion de la structure

La vue stéréoscopique (Fig. 1) montre l'agencement des quatre molécules à l'intérieur de la maille. La Fig. 2 montre une vue perspective de la molécule portant la numérotation des atomes. Les principaux angles et distances interatomiques apparaissent dans le Tableau 6.

L'examen du squelette spiranique de la molécule montre que le polyèdre de coordination du phosphore est une bipyramide trigonale légèrement déformée.

\* 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 34497: 10 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

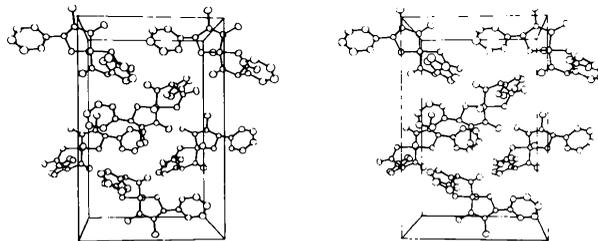


Fig. 1. Vue stéréoscopique de la maille cristalline du spirophosphorane (I). Pour clarifier seuls les atomes d'hydrogène portés par les atomes de phosphore et d'azote ont été maintenus. Les ellipsoïdes sont dessinés pour une probabilité de présence des électrons de 35% (sauf atomes d'hydrogène). L'axe  $x$  est horizontal et orienté de gauche à droite. L'axe  $y$  est vertical et dirigé de bas en haut.

Tableau 5. Coordonnées (Å) dans un système d'axes interne et coordonnées réduites des atomes des deux groupes rigides

	$x_i$	$y_i$	$z_i$	$x$	$y$	$z$	$B$ (Å <sup>2</sup> )
C(5)	-1,392	0	0	0,7627 (3)	0,0533 (3)	0,1180 (5)	3,4 (1)
C(6)	-0,696	-1,205	0	0,7861 (3)	0,1173 (2)	0,2080 (5)	4,2 (1)
C(7)	0,696	-1,205	0	0,9006 (3)	0,1315 (2)	0,2592 (5)	5,3 (2)
C(8)	1,392	0	0	0,9918 (3)	0,0815 (3)	0,2203 (5)	5,6 (2)
C(9)	0,696	1,205	0	0,9685 (3)	0,0175 (2)	0,1303 (5)	5,4 (2)
C(10)	-0,696	1,205	0	0,8539 (3)	0,0033 (2)	0,0791 (4)	4,6 (2)
HC(6)	-1,171	-2,028	0	0,7238 (4)	0,1514 (3)	0,2345 (7)	5,1*
HC(7)	1,171	-2,028	0	0,9166 (5)	0,1752 (3)	0,3206 (6)	6,3*
HC(8)	2,342	0	0	1,0700 (3)	0,0912 (3)	0,2552 (7)	6,6*
HC(9)	1,171	2,028	0	1,0307 (4)	-0,0166 (3)	0,1038 (7)	6,4*
HC(10)	-1,171	2,208	0	0,8379 (5)	-0,0404 (3)	0,0176 (6)	5,6*
C(13)	-1,392	0	0	0,2754 (3)	0,2319 (3)	0,2454 (4)	3,1 (1)
C(14)	-0,696	-1,205	0	0,1743 (3)	0,2733 (2)	0,2832 (4)	4,4 (1)
C(15)	0,696	-1,205	0	0,1301 (3)	0,2708 (3)	0,4320 (5)	5,1 (2)
C(16)	1,392	0	0	0,1870 (3)	0,2270 (3)	0,5429 (4)	5,2 (2)
C(17)	0,696	1,205	0	0,2881 (3)	0,1856 (2)	0,5051 (4)	5,4 (2)
C(18)	-0,696	1,205	0	0,3323 (3)	0,1881 (2)	0,3563 (5)	4,6 (2)
HC(14)	-1,171	-2,028	0	0,1354 (4)	0,3032 (3)	0,2075 (5)	5,3*
HC(15)	1,171	-2,028	0	0,0610 (3)	0,2990 (3)	0,4578 (6)	6,0*
HC(16)	2,342	0	0	0,1569 (5)	0,2253 (3)	0,6445 (4)	6,2*
HC(17)	1,171	2,028	0	0,3270 (5)	0,1557 (3)	0,5808 (5)	6,4*
HC(18)	-1,171	2,028	0	0,4014 (3)	0,1599 (3)	0,3305 (6)	5,5*

\* Paramètres non affinés.

Tableau 6. Principales distances (Å) et principaux angles de liaison (°)

Les écarts types, mentionnés entre parenthèses, affectent les derniers chiffres des valeurs indiquées.

P-H	1,50 (6)	N(1)-C(1)	1,479 (7)
P-O(1)	1,663 (3)	N(1)-C(3)	1,456 (8)
P-O(2)	1,797 (3)	N(2)-C(11)	1,452 (7)
P-N(1)	1,657 (5)	C(1)-C(2)	1,525 (8)
P-N(2)	1,648 (5)	C(1)-C(4)	1,541 (8)
O(1)-C(2)	1,437 (7)	C(2)-C(5)	1,513 (7)
O(2)-C(12)	1,320 (6)	C(11)-C(12)	1,528 (7)
O(3)-C(12)	1,208 (6)	C(11)-C(13)	1,512 (7)
O(1)-P-O(2)	175,9 (2)	O(2)-P-N(2)	87,3 (2)
O(1)-P-N(1)	92,4 (2)	O(2)-P-H	93 (2)
O(1)-P-N(2)	90,8 (2)	N(1)-P-N(2)	126,3 (3)
O(1)-P-H	85 (2)	N(1)-P-H	116 (2)
O(2)-P-N(1)	91,6 (2)	N(2)-P-H	118 (2)
P-O(1)-C(2)	112,2 (3)	O(1)-C(2)-C(1)	103,6 (4)
P-O(2)-C(12)	115,3 (3)	O(1)-C(2)-C(5)	109,3 (4)
P-N(1)-C(1)	113,0 (3)	C(1)-C(2)-C(5)	114,7 (5)
P-N(1)-C(3)	128,1 (4)	N(2)-C(11)-C(12)	103,0 (4)
C(1)-N(1)-C(3)	115,6 (5)	N(2)-C(11)-C(13)	115,4 (4)
P-N(2)-C(11)	119,2 (4)	C(12)-C(11)-C(13)	109,2 (4)
P-N(2)-HN(2)	114 (4)	O(2)-C(12)-O(3)	123,6 (5)
C(11)-N(2)-HN(2)	126 (4)	O(2)-C(12)-C(11)	110,7 (4)
N(1)-C(1)-C(2)	103,4 (4)	O(3)-C(12)-C(11)	125,7 (5)
C(2)-C(1)-C(4)	112,0 (5)		

L'analyse de la distorsion selon le schéma de Muettteries & Guggenberger (1974) est rapportée dans le Tableau 7. Les angles dièdres caractéristiques ont été comparés à ceux déterminés pour les géométries idéales

[bipyramide trigonale (BPT), pyramide à base carrée (PBC) et pyramide à base rectangulaire (PBR)] par Holmes & Deiters (1976). Si le calcul permet de rejeter une distorsion vers la géométrie coin-tors ('static turnstile'), il n'a qu'une valeur indicative de l'ampleur de la distorsion vers la PBC ou PBR. Il apparaît en effet deux sources d'imprécision: d'une part l'incertitude sur la localisation de l'atome H(P) entraîne des erreurs sur les angles dièdres qui sont cumulées dans le calcul, d'autre part la longueur P-O(1) est supérieure d'environ 10% aux liaisons P-H et P-O(2), ce qui altère aussi les angles dièdres et est un inconvénient de la méthode.

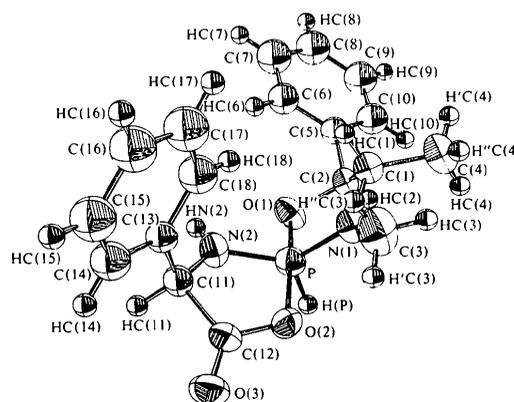


Fig. 2. Vue perspective de la molécule. Les ellipsoïdes sont dessinés pour une probabilité de présence des électrons de 50% sauf pour les atomes d'hydrogène représentés par des sphères de diamètre arbitraire.

Tableau 7. *Etude de la distorsion du polyèdre de coordination autour de l'atome de phosphore par rapport à la bipyramide trigonale*

Dans le calcul il est assumé que l'atome H(P) se place en position apicale dans les PBC et PBR (liaison P—H pivot dans le processus de Berry).

Symbole angle dièdre (M & G)*	Arrête commune aux faces	Bipyramide trigonale (M & G)*	Calc. sur géométrie exp. $\delta_i$	PBC (H & D)†	PBR (H & D)†	Calc. sur géométrie (liaisons unité) $\delta_i$	PBC (M & G)*
$\delta a_6$	N(2)—O(2)	101,5°	109,9 (1,5)°	118,5°	117,6°	106,0°	119,8°
$\delta a_4$	N(1)—O(2)	101,5	106,9 (1,4)	119,5	119,3	102,7	119,8
$\delta a_3$	O(1)—N(2)	101,5	105,2 (1,6)	118,5	119,3	103,0	119,8
$\delta a_1$	O(1)—N(1)	101,5	103,1 (1,5)	118,5	117,6	100,7	119,8
$\delta a_5$	H(P)—O(2)	101,5	98,0 (0,8)	76,9	70,6	97,1	75,7
$\delta a_2$	O(1)—H(P)	101,5	99,1 (0,6)	76,9	81,0	100,1	75,7
$\delta e_1$	N(1)—H(P)	53,1	53,0 (1,6)	76,9	81,0	57,4	75,7
$\delta e_2$	H(P)—N(2)	53,1	46,7 (1,7)	76,9	70,6	51,2	75,7
$\delta e_3$	N(1)—N(2)	53,1	48,7 (0,3)	0,0	0,0	50,6	0,0

Calcul de la distorsion basée sur les géométries idéales d'H & D†‡

$$\sum_i |\delta_i - \delta_i(\text{BPT})| = 35,9 (11,0)^\circ$$

$$S - \sum_i |\delta_i - \delta_i(\text{PBC})| = 217,9 - 195,0 = 22,9 (11,0)^\circ$$

$$R - \sum_i |\delta_i - \delta_i(\text{PBR})| = 217,7 - 194,8 = 22,9 (11,0)^\circ$$

$$A_{\text{moy}} = \frac{35,9 + 22,9}{2 \times 217,8} = 13,5\%$$

Calcul de la distorsion basée sur les géométries idéales de M & G\*‡

$$\sum_i |\delta_i - \delta_i(\text{BPT})| = 22,5^\circ$$

$$S - \sum_i |\delta_i - \delta_i(\text{PBC})| = 223,1 - 206,0 = 17,1^\circ$$

$$A_{\text{moy}} = \frac{22,5 + 17,1}{2 \times 223,1} = 8,9\%$$

\* M & G: Muetterties & Guggenberger (1974).

† H & D: Holmes & Deiters (1976).

‡  $S = \sum_i |\delta_i(\text{BPT}) - \delta_i(\text{PBC})|$ .  $R = \sum_i |\delta_i(\text{BPT}) - \delta_i(\text{PBR})|$ .

Tableau 8. *Equations de plans moyens particuliers et distances (Å) de certains atomes à ces plans*

$X, Y, Z$  sont les coordonnées en Å dans un repère orthonormé  $XYZ$  où  $Y$  coïncide avec  $b$ ,  $X$  est la projection de  $a$  sur le plan perpendiculaire à  $b$  et  $Z$  est normal à  $a$  et  $b$ .

$$\text{Plan (1): } 1,3616X - 10,555Y - 6,8707Z + 0,46916 = 0$$

Atomes définissant le plan: P, O(1), N(1), C(1)

Distances des atomes au plan

P	-0,030 (6)	C(1)	-0,025 (6)
O(1)	0,020 (6)	C(2)	0,546
N(1)	0,035 (6)	H(P)	1,290

$$\text{Plan (2): } 1,8268X + 5,155Y - 8,2188Z - 1,3910 = 0$$

Atomes définissant le plan: P, O(2), N(2), C(12)

Distances des atomes au plan

P	0,027 (4)	O(3)	0,272
O(2)	-0,035 (4)	C(11)	-0,286
N(2)	-0,019 (4)	HN(2)	0,223
C(12)	0,027 (4)	H(P)	1,366

Pour tenir compte de cette difficulté, la distorsion calculée à partir de la géométrie expérimentale a été comparée aux géométries idéales selon Holmes & Deiters en tenant compte des erreurs sur les angles dièdres dues aux imprécisions de localisation des atomes. En outre un calcul de distorsion, basé sur des

angles dièdres calculés en ramenant toutes les longueurs de liaison autour du phosphore à l'unité, a été effectué par comparaison avec la géométrie idéale de la PBC calculée dans les mêmes hypothèses par Muetterties & Guggenberger (1974). Les résultats montrent que la distorsion est faible (de l'ordre de 11%) vers une pyramide à base trapézoïdale. En effet les angles O(1)—P—N(1) et O(2)—P—N(2) s'écartent en sens inverse de 90° ce qui explique l'indétermination quant à la symétrie carrée ou rectangulaire de la base.

Les conformations des cycles constituant le squelette spirophosphoranique du composé (I) présentent une double originalité si on les compare à celles des cycles des composés (III) et (IV). Dans ces derniers, les deux cycles ont une forme enveloppe dans laquelle l'atome de carbone lié à l'oxygène axial est à la pointe du rabat. Dans le composé (III) les rabats sont localisés tous les deux dans le dièdre aigu formé par les  $\frac{1}{2}$  plans moyens des deux cycles. C'est l'inverse pour le composé (IV), au moins à l'état solide, puisque l'étude par RMP de ce composé en solution a mis en évidence un mouvement de libration autour de la liaison C—C (Devilleers, Houalla, Roussel & Wolf, 1976). Dans le cas du composé (I), si les deux cycles ont encore une forme enveloppe, ce sont les atomes C(2) et C(11) qui sont à la pointe des rabats situés dans le dièdre obtus pour C(2) et dans le dièdre aigu pour C(11) comme on peut le déduire du Tableau 8 et de la Fig. 2.

Les différents angles de torsion des liaisons constitutives des cycles sont donnés dans le Tableau 9. En ce qui concerne le ligand (+) $\psi$ -éphédrine, il est remarquable que l'angle de torsion au niveau de la liaison C—C est tel que les substituants phényle et méthyle sont en position *gauche* – et non en opposition – comme dans le ligand libre et son chlorhydrate et comme dans d'autres produits de cyclisation avec des composés phosphorés (Devillers, Cornus & Navech, 1974) (voir Tableau 10). Il faut noter aussi que l'angle de torsion de ce ligand dans le complexe du Cu<sup>II</sup> a également le même signe si on prend soin d'inverser la figure dans la publication de Bailey, Harrison & Masson (1968) pour rétablir la configuration absolue correcte de la (+) $\psi$ -éphédrine.

Tableau 9. Angles dièdres (°)

Pour un angle A—B—C—D, le signe est pris positif quand, regardant de B vers C, une rotation dans le sens des aiguilles d'une montre amène A sur D.

A, B—C, D	Constantes de couplage vicinale observée par RMP pour (I) en solution
P, N(1)—C(1), C(2)	−26,8 (5)
N(1), C(1)—C(2), O(2)	38,4 (5)
C(1), C(2)—O(1), P	−37,8 (5)
C(2), O(1)—P, N(1)	20,2 (4)
O(1), P—N(1), C(1)	5,4 (4)
P, O(1)—C(2), HC(2)	−83 (6)
P, N(1)—C(1), HC(1)	90 (4)
HC(1), C(1)—C(2), HC(2)	160 (7)
P, N(2)—C(11), C(12)	−19,0 (6)
N(2), C(11)—C(12), O(2)	21,5 (6)
C(11), C(12)—O(2), P	−17,3 (6)
C(12), O(2)—P, N(2)	5,5 (4)
O(2), P—N(2), C(11)	9,3 (5)
P, N(2)—C(11), HC(11)	−128 (4)
HN(2), N(2)—C(11), HC(11)	46 (6)

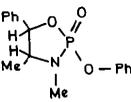
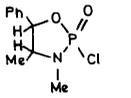
2 Hz

8 Hz

16 Hz

~0 Hz

Tableau 10. Angles de torsion (°)

(I)	+38,4 (5)
	+46*
	+57*
(+) $\psi$ -Éphédrine	+52
(+) $\psi$ -Éphédrine.HCl	+55
Cu[(+) $\psi$ -Eph] <sub>2</sub> <sup>+</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	>0

\* Estimé par interprétation des constantes de couplage  $^3J_{H-C-C-H}$  en RM du proton.

La cohésion du cristal est en grande partie assurée par un ensemble de liaisons hydrogène. La Fig. 3 montre de quelle manière les molécules s'enchaînent. Chaque molécule est liée à deux autres par liaison entre les groupements carbonyle et N—H du ligand D-phénylglycine. L'atome d'oxygène O(3) (en position  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$ ) est lié à l'atome HN(2) (en position  $x, y, z$ ) et l'atome HN(2) (en position  $x, y, z$ ) à l'atome O(3) (en position  $\frac{1}{2} + x - 1, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$ ). Il se constitue donc une chaîne entre molécules occupant deux positions équivalentes. Par raison de symétrie (axes hélicoïdaux), une autre chaîne est établie entre les molécules situées dans les deux autres positions équivalentes ( $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$  et  $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ). La question se pose donc de savoir si la géométrie de la molécule dans le cristal est représentative de la conformation du composé en solution. Il semble qu'elle en soit une bonne approximation car l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires ne modifie pas la géométrie de la molécule de façon importante. En effet les constantes de couplage  $^3J_{H-C-C-H}$  et  $^3J_{P-X-C-H}$  ( $X = O$  ou  $N$ ), mesurées par RMP sur le composé (I) en solution, sont susceptibles d'une interprétation par une courbe du type Karplus\* conduisant à des angles dièdres comparables à ceux déduits de la structure à l'état cristallin (voir Tableau 9). Par ailleurs on n'observe pas de distances intermoléculaires entre 'atomes lourds' inférieurs à 3 Å, sauf, bien entendu, celles qui sont associées à un pont hydrogène.

L'examen comparatif des longueurs de liaison P—O axiales successivement dans les composés (IV), (V) et (I) montre que l'accroissement du caractère  $sp^2$  des atomes de carbone et d'oxygène intracycliques liés

\* On trouvera un exemple d'interprétation de ce type dans Devillers, Cornus & Navech (1974).

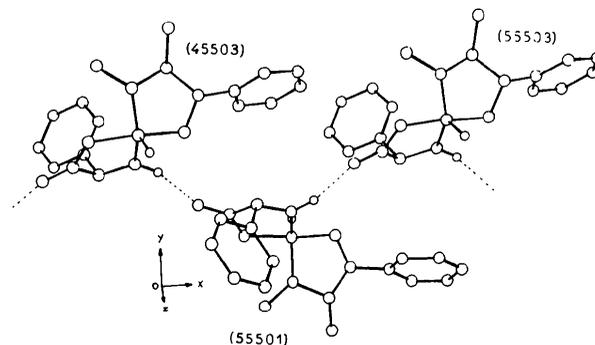
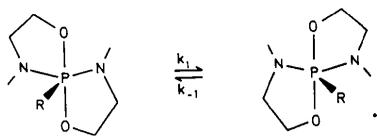


Fig. 3. Schéma d'enchaînement des molécules par liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène sont représentées par des pointillés. Pour clarifier la figure seuls les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'azote et de phosphore ont été représentés. Le schéma montre l'enchaînement entre les molécules en position 1 ( $x, y, z$ ) et 3 ( $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$ ). Le trièdre de référence indiqué correspond à l'orientation réelle de la maille, le point 0 étant à l'origine. Les nombres entre parenthèses correspondent au code du programme ORTEP. Les sphères représentant les différents atomes ont été tracées à une échelle arbitraire.

entre eux, par possibilité de conjugaison, est une cause de l'allongement de la liaison P—O axiale par diminution du caractère  $\pi_{dp}$  de cette liaison. En effet, on constate que la longueur de liaison intracyclique O—C passe successivement de 1,441 (4) à 1,371 (6) et enfin à 1,320 (6) Å dans le cycle du ligand amino-acide de (I) où l'effet inductif  $-I$  du groupement carbonyle s'ajoute à l'effet mésomère. Corrélativement les longueurs de liaisons P—O<sub>ax</sub> concernées passent de 1,709 (2) à 1,725 (3) et 1,797 (3) Å. Cette dernière valeur est la plus grande connue dans les phosphoranes cycliques si l'on excepte ceux comportant un cycle à quatre chaînons et dans lesquels la forte tension de cycle peut être une cause d'allongement supplémentaire. Il est plus difficile d'interpréter la valeur de la longueur de la liaison P—O axiale opposée dans le composé (I) [P—O(1) = 1,663 (3) Å]. Elle a sans doute un caractère  $\pi_{dp}$  plus élevé que ses homologues dans les composés (IV) et (V). La longueur de la liaison P—H [1,50 (6) Å] dans le composé (I) est en bon accord avec celle trouvée pour (IV) [1,47 (6) Å] et celle estimée par Nelson (1963) pour expliquer le spectre de micro-ondes de Me<sub>2</sub>P—H [1,419 (5) Å].

Lorsqu'un spirophosphorane optiquement actif et énantiomériquement pur est mis en solution, généralement son pouvoir rotatoire varie en fonction du temps: on observe une mutarotation (Klaëbé, Carrelhas, Brazier, Houalla & Wolf, 1977). Cette mutarotation est due à l'épimérisation par un processus sans rupture de liaison, de l'atome de phosphore — selon:



Dans le cas où le phosphore est le seul centre chiral, il y a racémisation. Si, par contre, il y a dans la molécule d'autres centres chiraux, ceux-ci ne changent pas de configuration absolue et on aboutit à un équilibre entre diastéréoisomères optiquement actifs. L'étude cinétique par polarimétrie permet de déterminer la valeur du pouvoir rotatoire moléculaire de chacun des épimères. Dans le cas où  $R = H$ , avec des ligands aminoalcools, nous avons établi que le changement d'hélicité du squelette spirophosphoranique est en grande partie responsable du changement de pouvoir rotatoire et que le passage d'une hélice gauche ( $M$ ) à une hélice droite ( $P$ ) se traduit par une évolution dans le sens des valeurs positives du pouvoir rotatoire moléculaire. Pour le composé (I) étudié, la configuration absolue du phosphore est telle que l'hélicité est gauche ( $M$ ). Il lui correspond un pouvoir rotatoire moléculaire dans le benzène  $\varphi_{436}^{31} = -1039 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ deg}$ . Dans les mêmes conditions, pour son épimère (hélice  $P$ )  $\varphi_{436}^{31} = -422 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ deg}$ . Il semble donc que le remplacement d'un ligand amino-alcool par un

ligand amino-acide n'amène pas de modification de cette règle empirique qui pourra être un des éléments de base dans la détermination de l'hélicité d'autres spirophosphoranes à liaison P—H porteurs de ligands amino-acide.

### Conclusion

L'examen de la structure moléculaire du spirophosphorane étudié montre que dans ce composé la géométrie autour de l'atome de phosphore est celle d'une bipyramide trigonale légèrement distordue. Le squelette spirophosphoranique pour l'énantiomère étudié forme une hélice gauche ( $M$ ). Les deux cycles pentagonaux ont une forme enveloppe. Du côté du ligand D-phénylglycine c'est l'atome de carbone porteur du substituant phényle qui est à la pointe du rabat ce qui constitue une conformation originale dans ce type de composés. Par ailleurs, le ligand (+) $\psi$ -éphédrine présente un angle de torsion de la liaison C—C qui place les substituants phényle et méthyle en position *gauche* comme dans tous les dérivés cycliques de ce ligand dont on a étudié la conformation. La valeur de la longueur de la liaison P—H confirme celle déjà observée dans les spirophosphoranes. Enfin la longueur de la liaison P—O axiale liée au groupement carbonyle est significativement plus grande que la liaison P—O opposée. L'affaiblissement qui en résulte devrait expliquer une plus grande facilité des réactions d'ouverture du cycle à ce niveau si on fait la comparaison avec les spirophosphoranes dérivés de diols ou d'amino-alcools.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur CII IRIS 80. Les programmes utilisés sont des versions des programmes *NUCLS* de J. A. Ibers et R. J. Doedens, *Fourier* de A. Zalkin, *ORFFE* de Busing, Martin & Levy (1964), *ORTEP* de Johnson (1965) et quelques programmes locaux. Les auteurs remercient M. J. Galy, Directeur de Recherches au CNRS pour l'accueil de l'un d'entre nous (JD) dans son groupe de cristallographie.

### Références

- BAILEY, N. A., HARRISON, P. M. & MASSON, R. (1968). *Chem. Commun.* pp. 559–560.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, Tableau 2.2.A, édité par J. A. IBERS & W. C. HAMILTON. Birmingham: Kynoch Press.  
 DEVILLERS, J., CORNUS, M. Q. & NAVECH, J. (1974). *Org. Magn. Reson.* **6**, 211–220.  
 DEVILLERS, J., HOUALLA, D., ROUSSEL, J. & WOLF, R. (1976). *Org. Magn. Reson.* **8**, 500–504.  
 GARRIGUES, B., HOUALLA, D., BRAZIER, J. F. & WOLF, R. (1978). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 65–71.

- GARRIGUES, B., MUNOZ, A., KOENIG, M., SANCHEZ, M. & WOLF, R. (1977). *Tetrahedron*, **33**, 635–643.
- HOLMES, R. & DEITERS, J. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3318–3326.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KLAÉBÉ, A., CARRELHAS, C., BRAZIER, J. F., HOUALLA, D. & WOLF, R. (1977). *Phosphorus Sulfur*, **3**, 61–76.
- LA PLACA, S. J. & IBERS, J. A. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 511–519.
- MATHEW, M. & PALENIK, G. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1016–1022.
- MEUNIER, P., DAY, R., DEVILLERS, J. & HOLMES, R. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 3270–3276.
- MOSSET, A., BONNET, J. J. & GALY, J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2639–2644.
- MUETTERTIES, E. L. & GUGGENBERGER, L. J. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1748–1756.
- NELSON, R. (1963). *J. Chem. Phys.* **39**, 2382–2383.
- NEWTON, G. & COLLIER, J. (1971). Summer Meet. of Am. Crystallogr. Assoc. Iowa State Univ., Ames, Iowa, Abstr. 5.
- NEWTON, G., COLLIER, J. & WOLF, R. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6888–6892.
- PORTOGHESE, P. S. (1967). *J. Med. Chem.* **10**, 1057–1063.
- SHELDRIK, W. S. (1978). *Top. Curr. Chem.* **73**, 1–48.
- WILLSON, M., MATHIS, F., BURGADA, R., ENJALBERT, R., BONNET, J. J. & GALY, J. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 629–636.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 2161–2165

## Structure and Conformation of Substituted Cycloheptatrienes.

### I. 2,5-Dimethyl-3,4-diphenyl-1,3,5-cycloheptatriene

BY JÜRGEN STEGEMANN AND HANS JÖRG LINDNER

*Institut für Organische Chemie und Biochemie, Technische Hochschule Darmstadt, Petersenstrasse 22, D-6100 Darmstadt, Federal Republic of Germany*

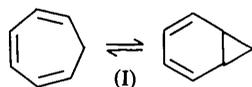
(Received 26 March 1979; accepted 21 May 1979)

#### Abstract

$C_{21}H_{20}$  is monoclinic, space group  $P2_1/c$ , with  $a = 11.312(5)$ ,  $b = 8.503(5)$ ,  $c = 16.91(1)$  Å,  $\beta = 98.04(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ . The structure was refined to  $R = 0.044$  for 1119 counter reflections. The seven-membered ring is boat-shaped with structure angles  $\alpha = 52.6^\circ$  and  $\beta = 34.3^\circ$ . Empirical force-field calculations of the isolated molecule predict  $\alpha = 51.0^\circ$  and  $\beta = 27.5^\circ$ , while  $\alpha = 51.9^\circ$  and  $\beta = 31.9^\circ$  were calculated considering packing effects. The enthalpy of the inversion barrier between the two boat forms has been calculated to be  $59 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

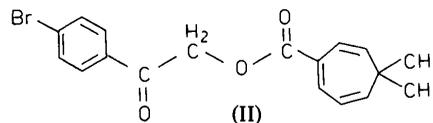
#### Introduction

Structures and conformations of seven-membered ring systems have been of interest for many years (for a review see Tochtermann, 1970). Cycloheptatriene displays a flexible boat-shaped structure, which can be influenced by substituents over a wide range, up to the valence isomer norcaradiene [(I); Berson, Hartter, Klinger & Grubb, 1968].

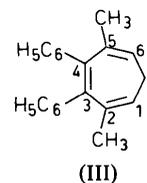


0567-7408/79/092161-05\$01.00

Conformations of substituted cycloheptatrienes have been investigated mainly by NMR spectroscopy (Lambert, Durham, Lepoutere & Roberts, 1965; Günther, Görlitz & Meisenheimer, 1974; Kessler, 1979) and force-field calculations (Kao & Allinger, 1977; Lindner, 1979). One microwave (Butcher, 1965) and one electron diffraction analysis of cycloheptatriene (Trættemberg, 1964) have been reported and one X-ray analysis of a substituted cycloheptatriene [(II); Davis & Tulinsky, 1966].



In our attempt to clarify the influence of substituents on the conformation of the cycloheptatriene moiety, we determined the crystal structures of a series of its methyl and phenyl derivatives. In this work, we report the structure of 2,5-dimethyl-3,4-diphenyl-1,3,5-cycloheptatriene (III).



© 1979 International Union of Crystallography