

1.350 (4) to 1.425 (3) Å for (I) and from 1.355 (13) to 1.428 (10) Å for (II), similar to those given by Cox & Sim (1979). The orientation of methyl C(16) in (II) is axial.

We thank Dr Lora-Tamayo and co-workers for providing the material and the Centro de Proceso de Datos del Ministerio de Educación y Ciencia, Madrid, for computer facilities.

References

- ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 157–165.
- APREDA, M. C., FOCES-FOCES, C., CANO, F. H. & GARCÍA-BLANCO, S. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2666–2669.
- CANO, F. H., FOCES-FOCES, C. & GARCÍA-BLANCO, S. (1977). *Tetrahedron*, **33**, 797–802.
- COX, P. J. & SIM, G. A. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 404–410.
- FOCES-FOCES, C., CANO, F. H. & GARCÍA-BLANCO, S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3957–3959.
- GÓMEZ-CONTRERAS, F., LORA-TAMAYO, M., NAVARRO, P. & PARDO, M. (1978). *Tetrahedron*, **34**, 3499–3509.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LÓPEZ, B., LORA-TAMAYO, M., NAVARRO, P. & SOTO, J. L. (1974). *Heterocycles*, **2**, 649–652.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN 77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). The XRAY 70 system. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- WINKLER, F. K. & DUNITZ, J. D. (1971). *J. Mol. Biol.* **59**, 169–182.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 869–872

Hétérocycles Contenant du Phosphore.

XXXVI. Structure du Sulfure-7 de Diméthyl-6,8 Phénoxy-7 Oxa-3 Tétraaza-1,5,6,8 Phospha-7 Bicyclo[3.3.1]nonane

PAR JOËL JAUD ET JEAN GALY

GITER,* *Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 route de Narbonne, 31400 Toulouse, France*

ET RAYMOND KRAEMER, JEAN-PIERRE MAJORAL ET JACQUES NAVECH

Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse CEDEX, France

(Reçu le 23 avril 1979, accepté le 12 novembre 1979)

Abstract

The structure of the title compound, $C_{11}H_{17}N_4O_2PS$, $M_r = 300.2$, has been determined by X-ray single-crystal methods. Crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a = 8.166$ (1), $b = 15.495$ (3), $c = 11.242$ (6) Å, $\beta = 94.43$ (3)°, $Z = 4$, $V = 1418$ Å³, $d_m = 1.37$ (4), $d_x = 1.40$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.342$ mm⁻¹, $F(000) = 632$. The structure has been solved from 2633 independent reflexions with $I > 3\sigma(I)$ and refined by least squares to an $R = 0.040$ ($R_w = 0.058$). There is no symmetry plane in the molecule. One of the two six-membered rings exhibits a perfect chair form; the other also has a chair conformation, but is very flattened on the phosphorus side because of steric hindrance.

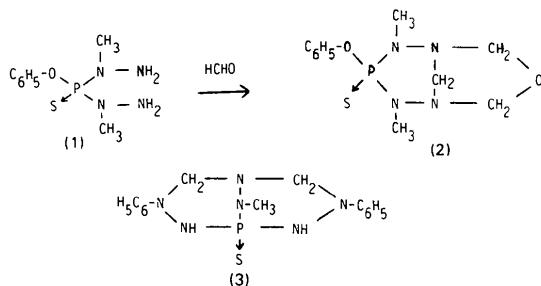
* Groupe Interuniversitaire Toulousain d'Etudes Radiocristallographiques.

Introduction

Dans un mémoire (Majoral, Revel & Navech, 1980), nous avons montré que l'action du formaldéhyde sur un phosphodihydrazide (1) conduit, après différents intermédiaires, à un composé auquel l'étude RMN ¹H et ¹³C permettait d'attribuer raisonnablement une structure de type (2). Une étude cristallographique s'imposait pour préciser celle-ci et déterminer ainsi sans ambiguïté la position relative des substituants du phosphore par rapport au reste du bicyclo.

Les composés du type bicyclo[3.3.1]nonane posent, par ailleurs, d'intéressants problèmes stéréochimiques au niveau des interactions non-liantes 3–7, comme nous l'avons montré lors de l'étude du dérivé phosphoré (3) (Grand, Robert, Majoral & Navech, 1979). Le composé (2) offrait un bon exemple d'interaction non-liante entre un atome d'oxygène et un atome de

phosphore, renforçant encore l'intérêt de l'étude présentée dans ce mémoire.



L'intensité des réflexions hkl a été corrigée des facteurs de Lorentz et de polarisation; compte tenu de la forme du cristal et du faible coefficient d'absorption, les effets de l'absorption ont été négligés. La structure cristalline du composé a été déterminée par les méthodes directes à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Les facteurs de diffusion atomique corrigés de la dispersion anormale sont ceux de Cromer & Waber (1974) et Cromer &

Analyse radiocristallographique et détermination de la structure

Une étude préliminaire effectuée sur chambre de Weissenberg a permis de déterminer la maille cristalline et le groupe spatial du composé titre.

La forme du cristal sélectionné, de qualité contrôlée au goniomètre optique et microscope polarisant, peut être assimilée à celle d'un cube de 0,4 mm d'arête. La mesure des réflexions hkl a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius de type CAD-4.

L'ensemble des caractéristiques cristallographiques du composé et les conditions de mesure définies dans une précédente publication (Mosset, Bonnet & Galy, 1977) sont donnés dans le résumé et le Tableau 1.

Tableau 2. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
P(1)	0,88231 (6)	0,5598 (4)	0,25651 (5)	2,96
S(1)	0,69384 (8)	0,5186 (6)	0,3320 (8)	5,52
O(1)	0,82761 (17)	0,60390 (10)	0,12954 (13)	3,21
O(2)	1,17171 (20)	0,62985 (11)	0,11680 (14)	4,02
N(1)	0,99900 (20)	0,62926 (13)	0,33744 (15)	3,34
N(2)	1,01007 (22)	0,48391 (12)	0,22028 (19)	3,67
N(3)	1,17462 (21)	0,63004 (14)	0,33057 (18)	3,68
N(4)	1,18546 (22)	0,49590 (13)	0,22351 (18)	3,74
C(1)	0,71143 (23)	0,66940 (13)	0,11040 (18)	2,78
C(2)	0,60419 (29)	0,66170 (17)	0,00972 (20)	3,98
C(3)	0,49134 (35)	0,72737 (20)	-0,01777 (24)	4,90
C(4)	0,48496 (31)	0,79882 (17)	0,05436 (23)	4,25
C(5)	0,59132 (32)	0,80515 (15)	0,15545 (23)	4,04
C(6)	0,70540 (29)	0,74056 (15)	0,18418 (21)	3,71
C(7)	1,23859 (26)	0,54243 (18)	0,33293 (22)	4,09
C(8)	1,23292 (31)	0,54393 (18)	0,12132 (23)	4,25
C(9)	1,22113 (31)	0,67397 (17)	0,22440 (24)	4,36
C(10)	0,96071 (37)	0,40043 (17)	0,17218 (30)	5,54
C(11)	0,95667 (33)	0,66003 (20)	0,45443 (21)	4,57

Tableau 1. Conditions d'enregistrement et d'affinement

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

Température: 294 K
Radiation: molybdène
Monochromatisation: lame de graphite orienté
Distance cristal-détecteur: 173 mm
Fenêtre du détecteur: hauteur = 4 mm, largeur = (3,40 + 1,10 tg θ) mm
Angle de 'take-off': 2,5°
Mode de balayage: $\theta/2\theta$
Angle de Bragg maximum: 30°
Amplitude de balayage: (0,85 + 0,347 tg θ) en ω
Valeurs déterminant la vitesse de balayage: $\sigma_{pre}^* = 0,5$, $\sigma^* = 0,018$, $V_{pre}^* = 10^\circ \text{ min}^{-1}$, $T_{max}^* = 80$ s
Contrôles: d'intensité d'orientation
Réflexions choisies: 600, 124, 081 315, 315, 127
Périodicité: toutes les heures toutes les 100 d'irradiation réflexions
Nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires: 25
Nombre de réflexions enregistrées: 3617
Nombre de réflexions indépendantes: 3422
Nombre de réflexions utilisées: 2633 > 3 σ
Nombre de variables affînées: 172
Facteurs de reliabilité: $R = \frac{\sum k F_o - F_c }{\sum k F_o} = 0,040$ $R_w = \left[\frac{\sum w^2(k F_o - F_c)^2}{\sum w^2 k^2 F_o^2} \right]^{1/2} = 0,058$

Tableau 3. Longueurs (Å) et angles (°) de liaison

P(1)-O(1)	1,614 (2)	P(1)-N(2)	1,644 (2)
P(1)-N(1)	1,661 (2)	P(1)-S(1)	1,923 (1)
O(1)-C(1)	1,395 (2)	O(2)-C(9)	1,421 (3)
O(2)-C(8)	1,422 (3)	N(1)-N(3)	1,442 (2)
N(1)-C(11)	1,465 (2)	N(2)-N(4)	1,442 (2)
N(2)-C(10)	1,448 (3)	N(3)-C(9)	1,450 (3)
N(3)-C(7)	1,454 (3)	N(4)-C(8)	1,447 (3)
N(4)-C(7)	1,462 (3)	C(1)-C(2)	1,382 (3)
C(1)-C(6)	1,383 (3)	C(2)-C(3)	1,391 (3)
C(3)-C(4)	1,376 (4)	C(4)-C(5)	1,379 (3)
C(5)-C(8)	1,388 (3)	P(1)-O(2)	3,131 (2)
S(1)-P(1)-O(1)	110,77 (9)	S(1)-P(1)-N(1)	114,72 (7)
S(1)-P(1)-N(2)	114,60 (7)	O(1)-P(1)-N(1)	108,55 (9)
O(1)-P(1)-N(2)	102,77 (9)	N(1)-P(1)-N(2)	104,53 (8)
P(1)-N(1)-C(11)	122,5 (2)	P(1)-N(1)-N(3)	120,4 (1)
C(11)-N(1)-N(3)	110,4 (2)	P(1)-N(2)-C(10)	124,6 (2)
P(1)-N(2)-N(4)	123,3 (1)	C(10)-N(2)-N(4)	111,8 (2)
N(1)-N(3)-C(7)	111,9 (2)	N(1)-N(3)-C(7)	110,4 (2)
C(7)-N(3)-C(9)	109,7 (2)	N(2)-N(4)-C(8)	111,9 (2)
N(2)-N(4)-C(7)	108,3 (2)	C(7)-N(4)-C(8)	109,5 (2)
N(4)-C(7)-N(3)	111,2 (2)	N(3)-C(9)-O(2)	113,6 (2)
C(9)-O(2)-C(8)	110,1 (1)	O(2)-C(8)-N(4)	113,3 (2)
P(1)-O(1)-C(1)	125,6 (1)	O(1)-C(1)-C(2)	116,4 (2)
O(1)-C(1)-C(6)	122,9 (2)	C(2)-C(1)-C(6)	120,7 (2)
C(1)-C(2)-C(3)	119,1 (2)	C(2)-C(3)-C(4)	120,8 (2)
C(3)-C(4)-C(5)	119,5 (2)	C(4)-C(5)-C(6)	120,6 (2)
C(5)-C(6)-C(1)	119,3 (2)		

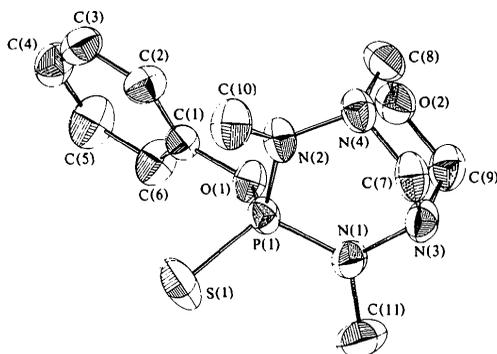


Fig. 1. Vue perspective de la molécule et numérotation des atomes.

Lieberman (1970). L'affinement portant sur l'unité asymétrique a été conduit de la manière suivante:

– (i) affinement par moindres carrés avec agitation thermique isotrope de tous les atomes (hydrogènes exclus) situés directement après le traitement des données par le programme *MULTAN*: $R = 0,165$;

– (ii) affinement après introduction des facteurs d'agitation thermique anisotrope de ces atomes: $R = 0,066$;

– (iii) calcul théorique de la position des atomes d'hydrogène et localisation de ceux qui manquent par série de Fourier différence;

– (iv) introduction des atomes d'hydrogène dans le calcul, positions et agitation thermique isotrope ($B_H = B_{C, \text{moyen}} \times 1,4$) bloquées: $R = 0,040$.

Le Tableau 2 rassemble les coordonnées atomiques de tous les atomes ainsi que leurs agitations thermiques isotropes équivalentes obtenues après le dernier affinement.* Les distances interatomiques et les angles avec leurs écarts types sont donnés dans le Tableau 3. La représentation de la molécule précisant les labels des différents atomes est donnée à la Fig. 1.

Description de la structure et discussion

La structure du sulfure-7 de diméthyl-6,8 phénoxy-7 oxa-3 tétraaza-1,5,6,8 phospho-7 bicyclo[3.3.1]nonane (2) présente une association de deux cycles de forme chaise.

Le phosphore se trouve au sommet de l'un des deux cycles; il est, d'autre part, lié au soufre et au groupement phénoxy par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène O(1).

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des coordonnées non affinées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34989: 17 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.

Tableau 4. Plans moyens

Plan N(1)N(2)N(3)N(4)

$$\text{Equation: } 0,04655x - 0,49846y + 0,86565z + 1,22261 = 0$$

Distances des atomes au plan (Å)

N(1)	0,002 (3)	C(8)	-1,337 (3)
N(2)	-0,002 (3)	C(9)	-1,350 (4)
N(3)	-0,003 (3)	O(2)	-2,068 (4)
N(4)	0,002 (2)	C(10)	0,159 (2)
P(1)	-0,287 (3)	C(11)	0,879 (3)
C(7)	0,721 (2)		

Plan N(3)N(4)C(8)C(9)

$$\text{Equation: } 0,9417x - 0,1003y + 0,3211z - 8,9695 = 0$$

Distances des atomes au plan (Å)

N(3)	0,003 (3)	C(9)	-0,003 (3)
N(4)	-0,003 (2)	O(2)	-0,614 (4)
C(8)	0,003 (3)	C(7)	0,637 (3)

Orientation du référentiel: $y \parallel b$; $z \parallel c^*$ et $x \perp yOz$.

L'examen des angles entre les quatre liaisons engagées par le phosphore (angle moyen $109,3^\circ$) montre que celui-ci présente une hybridation sp^3 avec cependant un pincement notable des angles N(1)–P(1)–N(2) = $104,5^\circ$ et N(2)–P(1)–O(1) = $102,8^\circ$.

On peut également noter que l'angle de liaison du 'pont' assuré par l'atome d'oxygène O(1) qui relie le cycle phénoxy au phosphore est sensiblement supérieur à 120° [C(1)–O(1)–P(1) = $125,6^\circ$] ce qui peut raisonnablement être attribué à un effet stérique dû au carbone C(6) et à l'hydrogène H(16) qu'il porte: ces deux atomes sont en effet assez rapprochés du phosphore [P(1)–H(16) = $2,99$ et P(1)–C(6) = $3,22$ Å]. L'analyse des angles de type N–N–C montre que la valeur moyenne se situe aux environs de $110,7^\circ$. La nature du type de coordination de chaque atome d'azote est clairement indiquée par les différentes valeurs de la somme des angles de liaison autour de l'atome étudié:

	Σ des angles		Σ des angles
N(1)	353°	N(3)	332°
N(2)	$359,7$	N(4)	330 .

C'est ainsi que les atomes N(3) et N(4) présentent une coordination pyramidale indiquant bien la stéréo-activité du doublet électronique non engagé qu'ils portent. L'atome N(2) est, par contre, dans le plan des trois atomes avec lesquels il est lié. La somme des angles de liaison autour de N(1) s'écarte un peu de 360° , impliquant une légère distorsion, qui d'ailleurs peut être appréhendée par l'examen du Tableau 4: on voit, en effet, que le carbone C(11) s'écarte beaucoup plus nettement du plan N(1)N(2)N(3)N(4) que le carbone C(10). Notons également que les liaisons P(1)–N(1) et N(1)–C(11) sont respectivement plus longues que les liaisons P(1)–N(2) et N(2)–C(10).

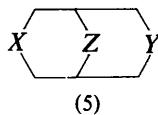
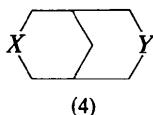
L'examen du même tableau montre que le cycle chaise P(1), N(1), N(3), C(7), N(4), N(2) est assez

aplati du côté du phosphore, qui ne s'écarte que de 0,287 Å du plan moyen formé par les atomes d'azote, alors que l'atome de carbone C(7) se trouve à 0,721 Å. Il s'agit donc d'une forme quasi sofa. Le second cycle N(3), C(7), N(4), C(8), O(2), C(9) forme une chaise presque parfaite puisque les atomes O(2) et C(7) sont équidistants du plan N(3)N(4)C(8)C(9).

La molécule ne possède pas de plan de symétrie. On observe de grandes différences entre les longueurs des liaisons P—N et entre les angles P—N—C et P—N—N.

On voit également que le groupe phénoxy se trouve en *cis* par rapport à l'oxygène O(2).

Jusqu'à présent, la déstabilisation de la conformation chaise—chaise dans les hétéroanalogues du bicyclo[3.3.1]nonane n'a été mise en évidence que dans le cas de composés du type (4) et (5) où X et Y sont, soit deux atomes de soufre (Zefirov & Rogozina, 1974), soit deux atomes d'azote (Grand, Robert, Majoral & Navech, 1979). Dans le cas où X et Y sont soit deux atomes d'oxygène, soit un atome d'oxygène et un atome de soufre, les composés sont double-chaise avec les 'ailes' de la molécule aplaties (Zefirov & Rogozina, 1974). Il en est de même de la bispipéridine et du diphényl-3,7 diaza-3,7 bicyclo[3.3.1]nonane (Zefirov & Rogozina, 1974).



Dans notre cas, compte tenu du fait que les distances N—C et N—N sont sensiblement plus petites que les distances C—C du bicyclo[3.3.1]nonane (Osina, Mastyukov, Vilkov & Belikova, 1976), la distance qui existerait entre l'atome d'oxygène et l'atome de phosphore si la molécule existait dans une conformation double chaise parfaite serait nettement plus faible que la somme des rayons de van der Waals (3,3 Å). Par ailleurs, la présence de substituants en 7 α , qui tendent à déstabiliser la forme chaise—chaise du bicyclo[3.3.1]nonane lui-même (Peters, Baas, Van de Graaf, Van der Toorn & Van Bekkum, 1978), accentue l'encombrement stérique d'où le basculement de la pointe phosphorée. Cependant, ici, la forme bateau—chaise est exclue car interviendraient alors:

(1) Des interactions non-liantes 7—9 entre l'atome de phosphore (ou de soufre) et un hydrogène porté par le carbone C(7).

(2) Une position axiale défavorable du soufre si la règle que nous avons énoncée précédemment est respectée ici (Arshinova, Kraemer & Navech, 1977). Par suite, le pivotement de la pointe phosphorée s'arrête dès que la distance entre les deux atomes d'oxygène (2,85 Å) est sensiblement égale à la somme des rayons de van der Waals.

Il semble donc que la conformation adoptée ici par la molécule provienne essentiellement de facteurs stériques. C'est donc une différence importante avec ce qui

se passe dans le cas où il y a deux atomes d'azote en 3 et 7 et où la conformation bateau—chaise s'explique par 'l'effet croche de hockey' ('hockey-stick effect') (Grand, Robert, Majoral & Navech, 1979) et dans le cas où il y a deux atomes de soufre et où le basculement provient de la superposition des trois effets: encombrement dû au volume des hétéroatomes, répulsion dipole—dipole et interaction entre les orbitales des paires libres.

L'hybridation sp^3 des deux azotes 'têtes de pont' est bien celle à laquelle on s'attendait. La planéité de l'azote N(2) est parfaitement justifiée par la rétro-coordination du doublet libre de l'azote vers le phosphore. En revanche, la non-planéité de l'azote N(1) doit pouvoir s'expliquer par des facteurs stériques analogues à ceux que nous avons précédemment invoqués (Grand, Robert, Majoral & Navech, 1979).

L'étude par RMN de ^{31}P en température variable (de 183 à 383 K) du composé (2) en solution dans le toluène n'a montré aucune modification du signal. Compte tenu des considérations stériques que l'étude cristallographique nous a suggérées, il est très probable que ce composé est anacomère et possède donc la même conformation en solution qu'à l'état cristallisé.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur CII Iris 80. Les programmes utilisés sont *CAD4CICT* 10 de J. Aussoleil et J. P. Legros (version décembre 78), *NUCLS* de J. A. Ibers et R. J. Doedens, *FOURIER* de A. Zalkin, *ORFFE* de Busing, Martin & Levy (1964) et *ORTEP* de Johnson (1965).

Le CNRS, la DGRST, et la DESR ont apporté leur aide matérielle à la réalisation de ce travail.

Références

- ARSHINOVA, R., KRAEMER, R. & NAVECH, J. (1977). *Phosphorus Sulfur*, **3**, 281—284.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891—1898.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, édité par J. A. IBERS & W. C. HAMILTON. Birmingham: Kynoch Press.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368—370.
- GRAND, A., ROBERT, J. B., MAJORAL, J. P. & NAVECH, J. (1979). *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1. Sous presse.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAJORAL, J. P., REVEL, M. & NAVECH, J. (1980). *J. Chem. Res.* En préparation.
- MOSSET, A., BONNET, J. J. & GALY, J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2639—2643.
- OSINA, E. L., MASTRYUKOV, V. S., VILKOV, L. V. & BELIKOVA, N. A. (1976). *Chem. Commun.* pp. 12—13.
- PETERS, J. A., BAAS, J. M. A., VAN DE GRAAF, B., VAN DER TOORN, J. M. & VAN BEKKUM, H. (1978). *Tetrahedron*, **34**, 3313.
- ZEFIROV, N. S. & ROGOZINA, S. V. (1974). *Tetrahedron*, **30**, 2345.