

Although the gross molecular conformations are similar for both molecules there are differences arising from the presence of two *sp*³ C atoms, C(6) and C(7), in THN which are of *sp*² character in TTN. Thus the corresponding torsion angle C(5)–C(6)–C(7)–C(8) is –52.7 (5)° in THN and –1.0 (9)° in TTN. All intermolecular interactions correspond to van der Waals contacts.

The C(6)–C(7) bond length (1.290 Å) in the TTN molecule is shorter than the C(2)–C(3) bond distance (1.354 Å). The corresponding bond angles, C(5)–C(6)–C(7) and C(6)–C(7)–C(8), are larger than C(1)–C(2)–C(3) and C(2)–C(3)–C(4) (124.3 and 123.3 *vs* 120.8 and 120.3°). This inspection of bond lengths and angles reveals trends related to substitution as was already found for various substituted tetrahydronaphthoquinones (Phillips & Trotter, 1977) and tetrahydronaphthoquin-4 α -ols (Greenhough & Trotter, 1981). Derivatives with Me groups at these positions have longer C=C bond length and smaller internal

angles than those with H. This is consistent with expected changes of hybridization of the ring C atoms by substitution by electron-donating Me groups, accompanied by Me...Me steric interaction.

We thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada for financial support, the University of British Columbia Computing Centre for assistance, and Dr J. R. Scheffer & Mr Y.-F. Wong for crystals and discussions.

References

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* A24, 321–324.
 GREENHOUGH, T. J. & TROTTER, J. (1981). *Acta Cryst.* B37, 126–132.
 PHILLIPS, S. E. V. & TROTTER, J. (1977). *Acta Cryst.* B33, 996–1003.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.

Acta Cryst. (1984). C40, 1034–1036

Structure de l'Acétyl-2 *p*-Chlorophényl-8 Méthyl-4 Oxa-6 Triaza-2,3,7 Phospha-1 Bicyclo[3.3.0]octadiène-3,7, C₁₂H₁₁ClN₃O₂P. Premier Exemple d'Oxazaphosphodiazaphosphole

PAR L. TOUPET

Groupe de Physique Cristalline, ERA au CNRS n° 070015, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

Y. Y. C. YEUNG LAM KO

Groupe de Physicochimie Structurale, ERA au CNRS n° 389, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

F. DE SARLO

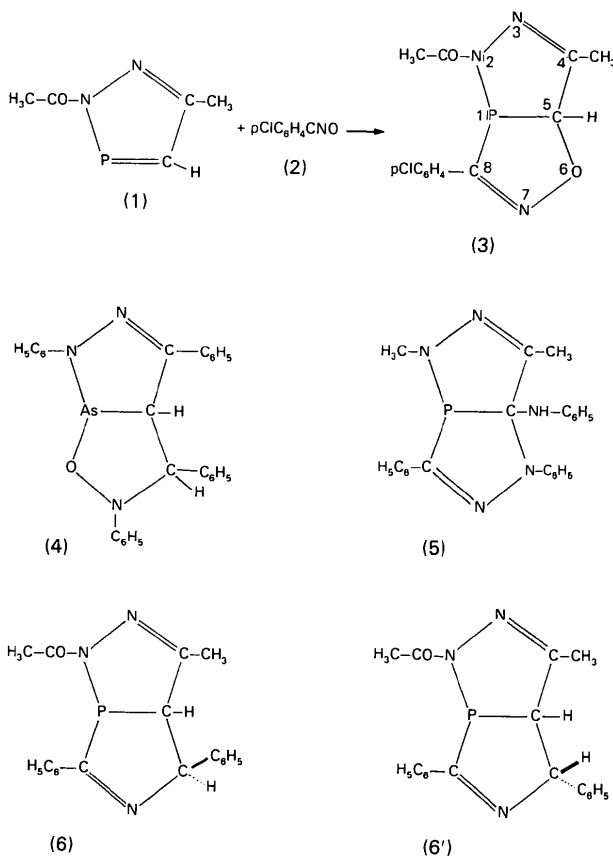
Centro di Studio Sulla Chimica e la Struttura dei Composti Eterocicli e Loro Applicazioni, CNR, Istituto di Chimica Organica, Università di Firenze, 50121 Firenze, Italie

ET R. CARRIÉ

Groupe de Physicochimie Structurale, ERA au CNRS n° 389, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 25 avril 1983, accepté le 13 février 1984)

Abstract. *M_r* = 295.7, monoclinic, *P*2₁/*n*, *a* = 9.482 (1), *b* = 8.855 (1), *c* = 16.369 (2) Å, β = 101.3 (3)°, *V* = 1347.8 (3) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.457 Mg m⁻³, Mo *K* α , λ = 0.71069 Å, μ = 0.039 mm⁻¹, *F*(000) = 588, 293 K, *R* = 0.047 for 1260 observations. This compound is the first example of a primary dipolar 1,3-cycloadduct on P=C to be reported: the knowledge of its geometry allows discussion of the NMR results. The diazaphosphole and oxazaphosphole rings are in envelope conformations



with a dihedral angle between their mean planes of $105 (1)^\circ$. The phenyl group is $6.7 (6)^\circ$ out of the oxazaphosphole mean plane.

Introduction. L'oxazaphospholodiazaphosphole (3) est obtenu à partir du diazaphosphole (1) par réaction avec l'oxyde de *p*-chlorobenzonitrile (2) (Yeung Lam Ko, Tonnard, Carrié, De Sarlo & Brandi, 1983; Carrié, Yeung Lam Ko, De Sarlo & Brandi, 1981).

La structure de ce composé a été établie sur la base d'études en RMN. Une confirmation par analyse aux rayons X s'est cependant imposée afin de lever toute ambiguïté et de déterminer les caractéristiques de ce nouveau type d'enchaînement. La structure du produit de réaction entre une nitrone et un arsole [composé (4)] était déjà décrite (Yanovskii, Struchkov, Dianova, Chadaeva & Arbuzov, 1979). Mais l'existence de produits primaires de cycloaddition dipolaire-1,3 du phosphore dicoordiné à liaison P=C n'était pas connue. Simultanément à ce travail, le composé (5) obtenu par réaction du diphenylnitrilimine et d'un phosphole a été étudié à l'aide des rayons X (Högel, Schmidpeter & Sheldrick, 1983).

Partie expérimentale. Cristaux étudiés ($0.15 \times 0.02 \times 0.25$ mm) préparés par évaporation lente d'une solution du produit dans le benzène; les paramètres de la maille

et le groupe d'espace déterminés à l'aide de clichés de Weissenberg et affinés ensuite sur diffractomètre à l'aide d'un jeu de 25 plans; diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius du Centre de Diffractométrie de l'Université de Rennes: valeur maximale de 2θ : 56° (balayage $\omega/2\theta = 1$); domaine d'enregistrement: $h \bar{1}2, 12; k 0, 11; l 0, 21$; réflexions standards (variation): 011, 103, 213 ($\pm 0,8\%$); nombre de réflexions mesurées: 3568; nombre de réflexions uniques: 3455 [1260 avec $I > \sigma(I)$]; R_{int} : 0,014; résolution de la structure par des méthodes directes (Main *et al.*, 1980) en utilisant les programmes SDP Enraf-Nonius (Frenz, 1978) sur un ordinateur PDP 11/60 Digital; la totalité des atomes lourds déterminée au premier essai et, après affinements successifs, basés sur F , une série différence a révélé tous les atomes d'hydrogène (entre les densités 0,39 et $0,24 \text{ e } \text{Å}^{-3}$); le dernier affinement effectué sur tous les paramètres, sauf les coefficients d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène, selon le schéma: $1/w = \sigma^2/F = \frac{1}{4}[(\sigma^2/I) + (0,04)^2I]$, $R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o = 0,047$, $R_w = \sqrt{\sum w |F_o - F_c|^2 / \sum F_o^2}^{1/2} = 0,048$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,07$. Facteurs de diffusion atomique de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).*

Discussion. Les valeurs des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique sont données au Tableau 1 et les distances et angles interatomiques dans la Fig. 1. Une vue en perspective de la molécule réalisée à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965) montre la conformation générale du motif (Fig. 2).

L'étude des plans moyens effectuée sur les trois cycles de la molécule fait apparaître une bonne planéité du cycle aromatique [écart maximal de $0,007 (3) \text{ Å}$]. Les cycles à cinq chaînons diazaphosphole et oxazaphosphole ont, du fait de la présence d'une double liaison dans chacun d'eux, une conformation en enveloppe (Fig. 3) ayant pour angle dièdre respectivement $4,0 (6)$ et $25,1 (8)^\circ$. Ce dernier angle correspond à une distance de $0,40 (4) \text{ Å}$ entre l'atome C(8) et le plan O(2)N(3)C(7)P, valeur voisine de celle observée [$0,58 (4) \text{ Å}$] pour le composé (4) (Yanovskii, Struchkov, Dianova, Chadaeva & Arbuzov, 1979). L'angle dièdre des plans moyens des cycles pentagonaux est de $105 (1)^\circ$ [80° pour le composé (4)].

Il apparaît également que le cycle aromatique se trouve dans un plan très voisin de celui du cycle oxazaphosphole [angle de $6,7 (6)^\circ$], conséquence de la conjugaison avec la double liaison C(7)-N(3), Tableau 2.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des angles dièdres entre plans moyens et des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39224: 9 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.

La longueur des liaisons P–C(7) et P–N(1) semble exclure la possibilité d'une interaction $d\pi-p\pi$ entre le phosphore d'une part, C(7) et N(1) d'autre part, ce qui est déjà observé pour le composé (4).

Tableau 1. Coordonnées des atomes et B_{eq} (Å²) avec écarts-type

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)*
Cl	-0.5093 (2)	-0.2416 (2)	0.4046 (1)	6.3 (1)
P	0.0808 (2)	0.1812 (2)	0.6439 (1)	3.1 (1)
O(1)	-0.1620 (5)	0.3871 (5)	0.6061 (3)	4.8 (1)
O(2)	0.2150 (4)	-0.0516 (4)	0.7333 (3)	4.8 (1)
N(1)	-0.0218 (5)	0.2620 (5)	0.7095 (3)	3.2 (1)
N(2)	0.0216 (5)	0.2332 (5)	0.7952 (3)	3.6 (1)
N(3)	0.0914 (5)	-0.1124 (5)	0.6829 (3)	3.9 (1)
C(1)	-0.1179 (6)	-0.0698 (6)	0.5804 (3)	3.0 (1)
C(2)	-0.2006 (6)	0.0264 (6)	0.5240 (4)	3.5 (1)
C(3)	-0.3214 (6)	-0.0257 (7)	0.4700 (4)	3.9 (2)
C(4)	-0.3589 (6)	-0.1731 (7)	0.4729 (3)	3.6 (1)
C(5)	-0.2807 (6)	-0.2715 (6)	0.5291 (3)	3.6 (1)
C(6)	-0.1602 (6)	-0.2195 (6)	0.5816 (3)	3.6 (1)
C(7)	0.0111 (6)	-0.0152 (6)	0.6374 (3)	2.9 (1)
C(8)	0.2051 (6)	0.1124 (6)	0.7378 (4)	3.3 (1)
C(9)	0.1382 (6)	0.1568 (6)	0.8102 (3)	3.4 (1)
C(10)	-0.1284 (6)	0.3654 (6)	0.6797 (4)	3.4 (1)
C(11)	0.2061 (8)	0.1119 (8)	0.8956 (4)	5.4 (2)
C(12)	-0.1967 (7)	0.4447 (8)	0.7422 (4)	5.9 (2)

* Willis & Pryor (1975).

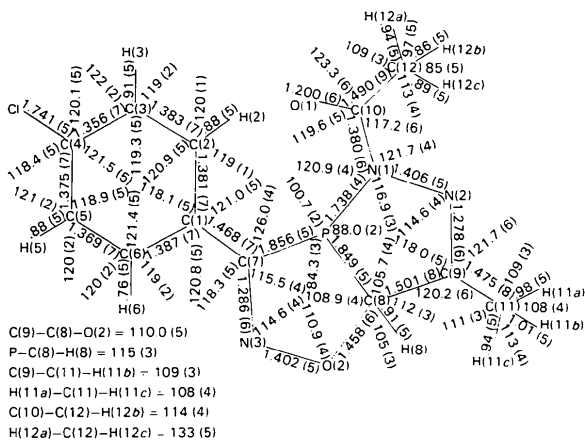


Fig. 1. Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons avec écarts-type.

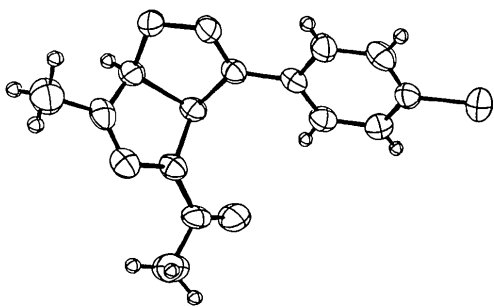


Fig. 2. Vue en perspective de la molécule.

Tableau 2. Angles dièdres entre les plans moyens

Atomes	Angle dièdre (°)
P–C(7)–N(3)–O(2) P–C(8)–O(2)	25.1 (8)
P–C(8)–N(1) N(1)–N(2)–C(9)–C(8)	4.0 (6)
P–C(7)–N(3)–O(2)–C(8) P–N(1)–N(2)–C(9)–C(8)	~ 105 (1)
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	6.7 (6)

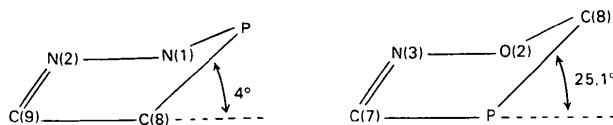


Fig. 3. Angles dièdres dans les cycles à cinq chaînons.

Enfin, cette étude permet l'attribution d'une structure analogue à (3) aux cycloadduits (6) et (6') du phosphole (1) avec l'ylure de nitrile résultant de l'ouverture photochimique de la diphenyl-2,3 azirine.

L'angle important entre les plans moyens des cycles à cinq chaînons permet d'expliquer les caractéristiques RMN de ces composés (Yeung Lam Ko, Carrié, De Sarlo & Brandi, 1983).

Références

- CARRIÉ, R., YEUNG LAM KO, Y. Y. C., DE SARLO, F. & BRANDI, A. (1981). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 1131–1132.
- FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4 S.D.P. A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Solution*. Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTOR-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI. Delft Univ. Press.
- HÖGEL, J., SCHMIDPETER, A. & SHELDRIK, W. S. (1983). *Chem. Ber.* **116**, 549–562.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 99, 150. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- WILLIS, B. T. M. & PRYOR, A. W. (1975). *Thermal Vibrations in Crystallography*, pp. 101–102. Cambridge Univ. Press.
- YANOVSKII, A. I., STRUCHKOV, YU. T., DIANOVA, E. N., CHADAEVA, N. A. & ARBUZOV, B. A. (1979). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **249**, 120–122.
- YEUNG LAM KO, Y. Y. C., CARRIÉ, R., DE SARLO, F. & BRANDI, A. (1983). *Can. J. Chem.* **61**, 1105–1110.
- YEUNG LAM KO, Y. Y. C., TONNARD, F., CARRIÉ, R., DE SARLO, F. & BRANDI, A. (1983). *Tetrahedron*, **39**, 1507–1514.