

## Structure du Chlorure de (Diméthylamino-3 propyl)triphénylphosphonium

PAR A. DUBOURG

Laboratoire de Physique du Solide, Université de Perpignan, Avenue de Villeneuve, 66025 Perpignan CEDEX, France

T. N. DE CASTRO DANTAS

conj. dos Professores Daufn, Rua Prof. Jose Gurgel 2956, 59000 Natal RN, Brésil

A. KLAËBÉ

ERA CNRS 926, Université P. Sabatier, 31062 Toulouse CEDEX, France

ET J. P. DECLERCQ

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 1 mars 1985, accepté le 23 septembre 1985)

**Abstract.**  $C_{23}H_{27}NP^+Cl^-$ ,  $M_r = 383.9$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 20.163(11)$ ,  $b = 14.671(5)$ ,  $c = 17.385(9)$  Å,  $\beta = 121.21(4)^\circ$ ,  $V = 4398(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_x = 1.16$  Mg m<sup>-3</sup>, Mo  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 0.23$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1640$ , room temperature,  $R = 0.051$  for 2562 observed diffractometer reflexions. Despite the favourable position of the positively charged phosphorus and basic nitrogen atoms in the title compound, no Lewis intramolecular interaction was detected. The dimethylamino group is disordered, which leads to abnormal bond lengths in this part of the molecule. The other bond lengths and angles are normal.

**Introduction.** Dans un précédent article (De Castro Dantas, Laval & Lattes, 1982), il a été envisagé l'existence d'une interaction de Lewis intramoléculaire entre le doublet libre de l'atome d'azote et l'atome de phosphore chargé positivement dans les aminoalkylphosphoniums. La synthèse du composé qui fait l'objet de notre étude est décrite dans le même article cité précédemment. Le déplacement chimique en RMN de <sup>31</sup>P de ce composé (CDCl<sub>3</sub>/80%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) est de  $\delta = +24,7$ ; ce déplacement chimique n'est pas affecté par la température (de la température ambiante à 217 K) et par le solvant (CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>-Me<sub>2</sub>SO), ce qui va à l'encontre de la possible interaction intramoléculaire envisagée plus haut. En effet, une interaction de ce type doit induire une variation de déplacement chimique en RMN de <sup>31</sup>P vers les champs forts, domaine de résonance des espèces pentacoordonnées du phosphore.

**Partie expérimentale.** Les dimensions du cristal (<0,25 mm) ont rendu négligeables les corrections

d'absorption. Mesures effectuées sur un diffractomètre à quatre cercles Syntex P2<sub>1</sub> (Mo  $K\alpha$ ). Réflexion de référence 021 sans déviation significative pendant l'enregistrement. Paramètres de la maille déterminés à partir du centrage de 15 réflexions. Spectre recueilli sur la partie asymétrique.  $2\theta_{\max} = 47^\circ$ . 3274 réflexions mesurées, 2562 observées [ $I > 2,5 \sigma(I)$ ]. Valeurs maximales des indices:  $-22 \leq h \leq 19$ ,  $0 \leq k \leq 16$ ,  $0 \leq l \leq 19$ . Structure déterminée par les méthodes directes de MULTAN80 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Atomes lourds révélés par la synthèse de Fourier correspondant à l'ensemble de phases le plus probable. Paramètres affinés, en utilisant  $F$ , par la méthode des moindres carrés de SHELX76 (Sheldrick, 1976). Coefficients des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Dans le dernier affinement anisotrope, les poids attribués à chaque facteur de structure observé ont été calculés d'après  $W = 1,6148/[\sigma^2(F) + 0,00157 F^2]$  et les atomes d'hydrogène, localisés par synthèse de Fourier-différence, ont été traités isotropiquement avec un facteur  $B_{eq}$  commun (valeur finale 6,95 Å<sup>2</sup>). A remarquer la forte agitation des atomes N(5), C(6) et C(7) en bout de chaîne. D'autres positions de ces atomes, que nous avons appelés N(5'), C(6') et C(7'), ont été révélées par un synthèse de Fourier-différence. Ces six atomes ont été affinés isotropiquement et les valeurs des facteurs d'occupation se sont stabilisées à 0,63 pour les premiers et 0,37 pour les autres. Les hydrogènes sur ces atomes n'ont pas été positionnés. Ce désordre est à l'origine des distances interatomiques anormales observées dans cette région de la molécule. A noter également que l'ion Cl<sup>-</sup> occupe deux positions spéciales Cl(1) et Cl(2) dont la multiplicité est réduite de moitié vis-à-vis des

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires ( $\times 10^4$ ) des atomes C, N, P et Cl avec facteur d'agitation thermique isotrope équivalent ( $\text{\AA}^2$ )
$$B_{eq} = (8\pi^2/3) \sum_i U_{ii} a_i^* a_i \cdot a_i$$

	x	y	z	$B_{eq}$
Cl(1)	0	2872 (1)	2500	5,1 (1)
Cl(2)	0	0	5000	4,6 (1)
P(1)	7968 (1)	1154 (1)	2464 (1)	3,5 (1)
C(2)	8739 (2)	1806 (3)	3360 (3)	4,3 (3)
C(3)	8481 (2)	2490 (4)	3819 (4)	6,1 (4)
C(4)	9173 (3)	2905 (5)	4639 (5)	8,6 (6)
N(5)	8938 (5)	3729 (5)	4948 (5)	7,5 (2)
C(6)	8525 (8)	3361 (9)	5438 (9)	10,9 (4)
C(7)	9558 (8)	4342 (10)	5454 (9)	12,6 (5)
C(8)	7469 (2)	480 (3)	2867 (2)	3,7 (3)
C(9)	7856 (2)	154 (3)	3742 (2)	4,7 (4)
C(10)	7467 (3)	-414 (3)	4020 (3)	6,2 (5)
C(11)	6708 (3)	-651 (3)	3432 (3)	5,8 (5)
C(12)	6328 (3)	-340 (3)	2569 (3)	6,0 (4)
C(13)	6702 (2)	226 (3)	2279 (3)	5,3 (4)
C(14)	7245 (2)	1869 (2)	1582 (2)	3,8 (3)
C(15)	6811 (2)	2462 (3)	1772 (3)	5,0 (4)
C(16)	6239 (2)	2987 (3)	1103 (3)	5,6 (4)
C(17)	6079 (3)	2910 (3)	240 (3)	5,9 (5)
C(18)	6487 (3)	2335 (3)	49 (3)	6,6 (5)
C(19)	7082 (3)	1814 (3)	712 (3)	5,5 (4)
C(20)	8389 (2)	420 (2)	2004 (2)	3,7 (3)
C(21)	8915 (2)	768 (3)	1794 (2)	4,4 (3)
C(22)	9230 (2)	199 (3)	1428 (3)	5,3 (4)
C(23)	9023 (3)	-697 (3)	1277 (3)	6,2 (5)
C(24)	8511 (4)	-1034 (3)	1492 (4)	8,5 (8)
C(25)	8198 (3)	-490 (3)	1859 (4)	6,6 (6)
N(5')	9009 (8)	3156 (9)	5429 (8)	8,0 (4)
C(6')	9690 (11)	3217 (13)	6309 (13)	9,4 (4)
C(7')	8600 (15)	3868 (17)	5098 (15)	11,4 (6)

positions générales.  $R_{final}^* = 0,051$ ;  $wR = 0,061$ ; densité résiduelle maximum après synthèse de Fourier-différence finale:  $0,39 \text{ e \AA}^{-3}$ ;  $(\Delta/\sigma)_{moyen} = 0,55$ ;  $(\Delta/\sigma)_{max} = 1,75$  [paramètre  $U$  de  $N(5')$ ];  $S = 2,21$ .

**Discussion.** Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1 et les distances et angles dans le Tableau 2.

Cette structure (Fig. 1) montre de façon non ambiguë l'absence d'interaction de Lewis entre l'atome P(1) phosphonium et le doublet de l'atome d'azote N(5), malgré le choix de la molécule qui, dans l'hypothèse d'une interaction de Lewis, aurait conduit à un cycle à cinq chaînons thermodynamiquement favorisé. Ce résultat est en accord avec une précédente observation qui concerne le produit cyclique représenté sur la Fig. 2. Ce dernier comporte un atome de phosphore  $P^+$  ainsi qu'un atome d'azote intracyclique; la structure moléculaire déterminée par diffraction des rayons X (Dubourg, Declercq, Contreras, Murillo & Klábé, 1985) montre que le rapprochement de ces deux atomes a pour origine une forte contrainte stérique 1,3 diaxiale entre les deux atomes d'hydrogène figurés sur la Fig. 2. Cette interaction, qui éloigne ces deux

atomes d'hydrogène, rapproche par effet mécanique sur le cycle à huit en conformation couronne, l'atome d'azote et l'atome de phosphore (ceci est bien visible sur un modèle Dreiding). Ce rapprochement n'est pas de nature électrostatique car la déformation induite autour de l'atome de phosphore est nettement répulsive: augmentation des angles O-P-B [115,3 (5) et 115,8 (4)°].

Tableau 2. Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) et angles de valence ( $^\circ$ )

C(2)-P(1)	1,802 (3)	C(15)-C(14)	1,390 (5)
C(8)-P(1)	1,791 (3)	C(19)-C(14)	1,373 (5)
C(14)-P(1)	1,805 (3)	C(16)-C(15)	1,374 (5)
C(20)-P(1)	1,796 (3)	C(17)-C(16)	1,366 (6)
C(3)-C(2)	1,531 (5)	C(18)-C(17)	1,334 (6)
C(4)-C(3)	1,513 (6)	C(19)-C(18)	1,386 (5)
N(5)-C(4)	1,496 (9)	C(21)-C(20)	1,386 (4)
C(6)-N(5)	1,563 (17)	C(25)-C(20)	1,376 (5)
C(7)-N(5)	1,416 (14)	C(22)-C(21)	1,387 (5)
C(9)-C(8)	1,386 (4)	C(23)-C(22)	1,362 (6)
C(13)-C(8)	1,391 (4)	C(24)-C(23)	1,361 (6)
C(10)-C(9)	1,392 (5)	C(25)-C(24)	1,364 (6)
C(11)-C(10)	1,373 (6)	N(5')-C(4)	1,614 (13)
C(12)-C(11)	1,363 (6)	C(6')-N(5')	1,434 (21)
C(13)-C(12)	1,381 (5)	C(7')-N(5')	1,269 (27)
C(8)-P(1)-C(2)	111,3 (2)	C(15)-C(14)-P(1)	119,5 (2)
C(14)-P(1)-C(2)	112,4 (2)	C(19)-C(14)-P(1)	121,9 (2)
C(14)-P(1)-C(8)	106,5 (1)	C(19)-C(14)-C(15)	118,5 (3)
C(20)-P(1)-C(2)	107,9 (1)	C(16)-C(15)-C(14)	120,4 (4)
C(20)-P(1)-C(8)	109,5 (1)	C(17)-C(16)-C(15)	120,0 (4)
C(20)-P(1)-C(14)	109,3 (1)	C(18)-C(17)-C(16)	120,0 (4)
C(3)-C(2)-P(1)	115,1 (2)	C(19)-C(18)-C(17)	121,4 (4)
C(4)-C(3)-C(2)	111,0 (3)	C(18)-C(19)-C(14)	119,6 (4)
N(5)-C(4)-C(3)	110,8 (5)	C(21)-C(20)-P(1)	119,9 (2)
C(6)-N(5)-C(4)	105,9 (7)	C(25)-C(20)-P(1)	120,8 (2)
C(7)-N(5)-C(4)	113,2 (8)	C(25)-C(20)-C(21)	119,3 (3)
C(7)-N(5)-C(6)	115,4 (8)	C(22)-C(21)-C(20)	119,5 (3)
C(9)-C(8)-P(1)	120,6 (2)	C(23)-C(22)-C(21)	120,2 (4)
C(13)-C(8)-P(1)	119,7 (2)	C(24)-C(23)-C(21)	119,9 (4)
C(13)-C(8)-C(9)	119,5 (3)	C(25)-C(24)-C(23)	121,1 (4)
C(10)-C(9)-C(8)	119,3 (3)	C(24)-C(25)-C(20)	120,0 (4)
C(11)-C(10)-C(9)	120,3 (4)	N(5')-C(4)-C(3)	113,4 (6)
C(12)-C(11)-C(10)	120,6 (4)	C(6')-N(5')-C(4)	114,6 (11)
C(13)-C(12)-C(11)	120,1 (4)	C(7')-N(5')-C(4)	100,0 (14)
C(12)-C(13)-C(8)	120,2 (3)	C(7')-N(5')-C(6')	118,1 (14)

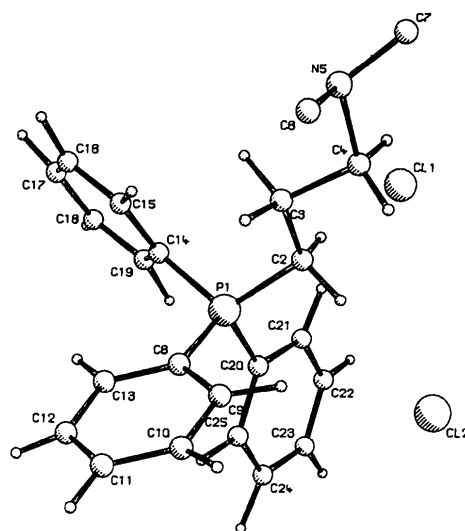


Fig. 1. Dessin de la molécule exécuté avec le programme PLUTO (Motherwell &amp; Clegg, 1978).

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des angles de torsion et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42515: 20 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.

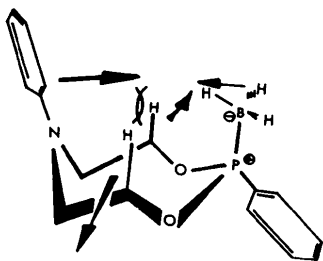


Fig. 2. Molécule du (diphényl-2,6 dioxo-1,3 aza-6 phospho-2 cyclooctyl-2)trihydroboron.

Dans le cas de la structure décrite dans le présent article, l'interaction stérique entre les trois cycles phényle liés à l'atome de phosphore et la chaîne aliphatique porteuse de la fonction amine est importante: l'angle C(3)–C(2)–P(1) s'est ouvert [115,1 (2)°] et traduit bien cette interaction stérique. Cette dernière, pour des raisons énergétiques évidentes, est à l'origine

de l'empêchement de la 'cyclisation' intramoléculaire par interaction électrostatique entre P(1) et N(5).

#### Références

- DE CASTRO DANTAS, T. N., LAVAL, J. P. & LATTES, A. (1982). *Phosphorus Sulfur*, **13**, 97–105.
- DUBOURG, A., DECLERCQ, J.-P., CONTRERAS, R., MURILLO, A. & KLAËBÈ, A. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 1314–1316.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- 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*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- MOTHERWELL, S. & CLEGG, B. (1978). *PLUTO*. Programme pour le dessin des structures moléculaires et cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.

*Acta Cryst.* (1986). **C42**, 114–116

### Structure of 4,7,13,16-Tetraoxa-1,10,26-triazatricyclo[8.8.7.1<sup>20,24</sup>]-hexacos-20,22,24(26)-triene

BY ROBERT E. FIELDS, MARY JANE HEEG AND RICHARD W. TAYLOR\*

*Department of Chemistry, University of Oklahoma, Norman, OK 73019, USA*

(Received 18 March 1985; accepted 3 September 1985)

**Abstract.** C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *M<sub>r</sub>* = 365.47, monoclinic, *C2/c*, *a* = 19.319 (4), *b* = 9.098 (1), *c* = 15.014 (4) Å, β = 131.52 (1)°, *V* = 1975.8 (7) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D<sub>x</sub>* = 1.228 g cm<sup>-3</sup>, λ(Mo *K*α) = 0.71069 Å, μ = 0.5 cm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 792, *T* = 298 K, final *R* = 0.041 for 1643 observed reflections. The title compound is a bicyclic cryptand with an internal cavity defined by a near-planar array of the four O atoms in the 18-membered subunit perpendicular to a plane containing the three N atoms. The introduction of the rigid pyridine moiety into the shorter bridging strand results in a cryptand conformation with the bridgehead N atoms separated by only 4.561 (2) Å.

**Introduction.** The kinetic parameters of the reactions of macrobicyclic polyethers (cryptands) with metal ions and the complexation selectivity patterns exhibited by these ligands are strongly influenced by structural factors such as cavity size, type of donor atoms and the

introduction of rigid spacer groups into the ligand structure (Lehn, 1973; Cox, van Truong & Schneider, 1984; Bemtgen, Springer, Loyola, Wilkins & Taylor, 1984).

Replacement of the –CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>– segment of the monoxy bridge of cryptand 2.2.1 with a 2,6-disubstituted pyridine moiety results in the title compound, cryptand 2.2.1py. The latter compound exhibits the same complexation selectivity pattern for alkali- and alkaline-earth cations as the diaza-polyether analog, cryptand 2.2.1 (Wehner & Vögtle, 1976; Lehn, 1973). However, the formation and dissociation kinetics with Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> (Tümmeler, Maass, Weber, Wehner & Vögtle, 1977) and the acid-catalyzed dissociation of the alkaline-earth complexes (Taylor, Heeg, Fields & Vu, 1984) show distinct differences from the behavior of cryptand 2.2.1 (Cox & Schneider, 1977; Loyola, Pizer & Wilkins, 1977).

As part of our studies on the relationship between ligand structure and complexation behavior we have determined the crystal structure of cryptand 2.2.1py.

\* To whom correspondence should be addressed.