

The heterocyclic ring in the title compound adopts a chair conformation similar to that of cyclohexane, but with slight flattening at the phosphorus end. The *tert*-butyl and phenoxy groups are *trans* to each other and occupy equatorial positions on the phosphorinane ring. The chair conformation in this compound has similar angles to those of *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenylphosphorinane 1-oxide (Macdonell *et al.*, 1978) and 1-anilino-4-*tert*-butyl-1- λ^5 -phosphorinane 1-oxide (Mazhar-ul-Haque, Ahmed & Horne, 1986). Thus the torsion angle C(6)–P(1)–C(2)–C(3) of 53.6° compares well with the values of 54.7 and 53.2° in the above compounds, and this angle, as expected, is larger than the mean value of *ca* 45° found for cases in which a bulky substituent on phosphorus is axially oriented with respect to the ring (Quin, 1980). The diminution in angle under these circumstances is a direct result of ring flattening induced as a mechanism to relieve steric strain. The P(1)–C(2) and P(1)–C(6) distances of 1.781 (3) and 1.772 (3) Å are significantly shorter than a typical P–C bond of 1.872 Å but are similar to the values of 1.791 (2) and 1.795 (2) Å reported for *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenylphosphorinane 1-oxide (Macdonell *et al.*, 1978), and 1.782 (2) and 1.772 (3) Å reported for 1-anilino-4-*tert*-butyl-1- λ^5 -phosphorinane 1-oxide (Mazhar-ul-Haque, Ahmed & Horne, 1986). The P(1)–O(11) distance of 1.466 Å is not significantly different from the 1.483 and 1.478 Å found in the above compounds, or the average value of 1.462 Å reported by Corbridge (1974) for a large sample of compounds containing highly electronegative atoms attached to a phosphorus atom. The average C–C distance in the phenoxy group is 1.362 Å and the average angle 120.0 (3)°.

An examination of intermolecular contacts revealed only one distance less than 3.5 Å. This was a distance of 3.24 Å between C(17) and O(18) at (1.5 – x, y – 0.5, 1 – z).

We are grateful to Professor S. E. Cremer for supplying a sample of the title compound and to the University of Petroleum and Minerals for research grant CY/CRYSTR/52.

References

- CORBRIDGE, D. E. C. (1974). *The Structural Chemistry of Phosphorus*, pp. 215–217, and references cited therein. New York: American Elsevier.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* A24, 321–324.
- JOHNSON, C. K. (1976). ORTEPII. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MACDONELL, G. D., BERLIN, K. D., BAKER, J. R., EALICK, S. E., VAN DER HELM, D. & MARSI, K. L. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4535–4540.
- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MAZHAR-UL-HAQUE, AHMED, J. & HORNE, W. (1986). *Acta Cryst.* C41, 975–977.
- QUIN, L. D. (1980). *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, pp. 368–370, and references cited therein. New York: John Wiley.
- QUIN, L. D., MCPHAIL, A. T., LEE, S. O. & ONAN, K. D. (1974). *Tetrahedron Lett.* pp. 3473–3476.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. 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. (1987). C43, 284–287

Structure du Morpholino *o*-Nitrobenzènesélénénamide*

PAR C. GICQUEL-MAYER ET G. PEREZ

Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale, Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Haute Normandie, 6, Boulevard de Broglie, 76130 Mont Saint Aignan, France

ET P. LEROUGE ET C. PAULMIER

Laboratoire de Synthèse de Composés Organoséléniés, Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Haute Normandie, Place Emile Blondel, 76130 Mont Saint Aignan, France

(Reçu le 10 juin 1985, accepté le 16 septembre 1986)

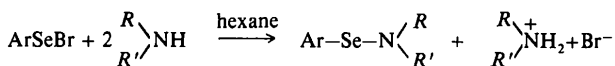
Abstract. C₁₀H₁₂N₂O₃Se, *M_r* = 286.96, triclinic, $P\bar{1}$, *a* = 8.039 (1), *b* = 8.832 (2), *c* = 9.283 (2) Å, α =

117.29 (2), β = 90.24 (1), γ = 99.24 (1)°, *V* = 573.7 (1) Å³, *Z* = 2, *D_x* = 1.66 g cm⁻³, *Mo K α* , λ = 0.71069 Å, μ = 33.8 cm⁻¹, *F*(000) = 144, 294 K, *R* = 0.058 for 1477 reflections. The morpholine ring

* Sélénure de morpholino et d'*o*-nitrophényle.

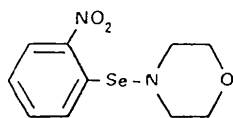
(which has a chair conformation) has a mean plane approximately orthogonal to the aromatic nucleus. The angle N—Se—C is about 98°. Interatomic distances and bond angles are in good agreement with previously published values. The molecule shows coplanarity between the aromatic nucleus and the O, N and Se atoms. An interaction exists between one O atom of the nitro group and the Se atom.

Introduction. L'utilisation, en synthèse organique, de réactifs et intermédiaires organosélénés s'est considérablement développée depuis une dizaine d'années. Nous nous sommes intéressés à la préparation et aux propriétés chimiques des arenésélénénamides. Ces composés organiques, à liaison Se—N, sont de bons réactifs électrophiles permettant l'accès facile à des structures α -sélénocarbonylées libres (aldéhyde, cétone, énal, pyruvate) ou protégées (énamine) (Paulmier & Lerouge, 1982; Lerouge & Paulmier, 1984; Lerouge, 1984). Les arenésélénénamides sont préparés par réaction de deux équivalents d'amine avec un bromure d'arylsélénylène (Behagel & Muller, 1935). Une série de composés a été constituée en variant les substituants du noyau aromatique et de l'atome d'azote (Lerouge, 1984).



Les sélénénamides dérivant de l'ammoniac ou d'amines primaires ne sont isolables que lorsque le noyau aromatique est porteur d'un groupement attracteur (groupement nitré par exemple). Une étude RMN ^{77}Se de ces composés montre que la présence d'un NO_2 en position *ortho* ou *para* induit un blindage de l'atome de sélénium pouvant indiquer un renforcement de sa densité électronique qui ne s'explique pas par les effets mésomères. On peut envisager une interaction entre l'orbitale contenant le doublet libre de l'atome d'azote et une orbitale *d* de l'atome de sélénium, qui viendrait enrichir l'hétéroatome en électrons. La littérature, cependant, ne nous encourage pas à retenir cette hypothèse puisque des études RMN sur l'inversion de séléno-imines (liaison Se—N=) (Davis & Kluger, 1976) et sur la rotation autour de la liaison Se—N (Meese, Walter & Muller, 1977) concluent à des caractères de double liaison négligeables.

Afin d'obtenir des renseignements structuraux susceptibles d'expliquer la stabilité et la réactivité particulière des *o*-nitrobenzènesélénénamides, nous décrivons, ici, la structure complète du morpholino-*o*-nitrobenzènesélénénamide.



A notre connaissance, c'est la première fois qu'une étude cristallographique est effectuée sur un composé à liaison —Se—N non hétérocyclique. Ajoutons que des études structurales d'analogues nitrés à liaison Se—S (Eriksen, 1975; Eriksen & Hauge, 1972) et de l'*o*-(bromosélénio)benzaldehyde (Baiwir, Llabres, Dideberg, Dupont & Piette, 1975) ont conclu à une interaction non liante entre l'atome de sélénium et un oxygène du groupe NO_2 ou de l'oxygène du carbonyle. Une étude infrarouge des composés carbonylés organosélénés apporte une conclusion analogue (Renson & Piette, 1964).

Partie expérimentale. Produit synthétisé par action du bromure d'*o*-nitrophénylsélénylène sur la morpholine (Lerouge, 1984). Cristaux aciculaires oranges, de section $0,2 \times 0,2$ mm et d'axe de croissance *a*, obtenus par recristallisation dans l'hexane et précipitation à 253 K. Dimensions de la maille déterminée sur monocristal avec 15 réflexions telles que $10,90 < \theta < 14,72^\circ$. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4,* $\text{Mo K}\alpha$, mode de balayage $\omega/2\theta$ d'amplitude $\theta = 1,2 + 0,35 \text{tg}\theta$; $2 \leq 2\theta \leq 30^\circ$; $-11 < h < 2$; $-12 < k < 12$; $-13 < l < 13$. Réflexions de contrôle: $\bar{3}13$, $\bar{3}2\bar{4}$, $\bar{4}3\bar{3}$ mesurées toutes les 100 réflexions; 3357 réflexions uniques corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Pas de correction d'absorption. Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Structure résolue par méthodes directes: *MULTAN77* (Declercq, Germain, Main & Woolfson, 1973; Woolfson, 1977). Affinement des paramètres et de l'agitation thermique sur *F* par méthode des moindres carrés avec matrice complète (Busing, Martin & Levy, 1963). Position de sept atomes d'hydrogène déterminée par synthèse de Fourier tridimensionnelle, les autres par calcul, sans affinement. Atomes non hydrogène affectés d'un tenseur d'agitation thermique anisotrope. Final $R = 0,058$, $wR = 0,064$, $w = 1/\sigma^2(F)$. Max. $\Delta/\sigma = 0,92$ [pour C(5)] Pics max. et min. en Fourier différence finale = 1,30 et $-2,43 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Calculs effectués sur l'ordinateur NAS-9080 (CIRCE) pour 1477 réflexions satisfaisant à $F_o > 2\sigma(F_o)$.†

Discussion. Les coordonnées atomiques sont présentées dans le Tableau 1 et des distances et angles dans le Tableau 2. La Fig. 1 est une projection de la structure selon *c*.

* Nous remercions l'équipe du Laboratoire de Cristallographie Minérale (Poitiers) pour les mesures effectuées sur diffractomètre automatique.

† Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et les paramètres d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43308: 11 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 recherche des plans moyens dans la molécule montre que le groupement nitré, le cycle benzénique et l'atome d'azote N(2) de la morpholine sont sensiblement coplanaires (plan *A*) comme le montre la valeur des angles de torsion (déposés).

La valeur maximale des déplacements par rapport à leur plan moyen est de 0,14 Å pour l'atome O(2) et 0,19 Å pour l'atome O(1). A l'intérieur de ce plan, les atomes O(2), Se et N(2) sont alignés.

Le cycle morpholine se présente sous la forme chaise (angles de torsion déposés). Le plan *B* moyen de ce cycle est sensiblement orthogonal au plan *A*. La distance Se—O(2) 2,58 (1) Å permet d'exclure l'existence d'une liaison covalente qui apparaîtrait dans la structure.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives ($\times 10^4$) avec écarts types et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å²)

	x	y	z	B_{eq}^*
Se	5739 (1)	9575 (1)	6724 (1)	4,3
N(1)	2540 (6)	6629 (9)	5125 (7)	4,8
N(2)	7808 (7)	10426 (7)	7996 (7)	3,9
C(1)	3597 (8)	6369 (8)	6247 (8)	3,5
C(2)	3118 (9)	4944 (9)	6464 (9)	4,4
C(3)	4098 (9)	4639 (9)	7490 (10)	4,8
C(4)	5570 (9)	5835 (9)	8309 (9)	4,7
C(5)	6021 (8)	7283 (9)	8092 (8)	3,9
C(6)	5039 (7)	7606 (8)	7083 (8)	3,2
C(7)	9283 (9)	10228 (10)	7006 (9)	4,5
C(8)	10858 (9)	10935 (10)	8054 (11)	5,5
C(9)	9583 (10)	12910 (1)	10175 (10)	5,0
C(10)	7907 (9)	12259 (9)	9193 (10)	4,6
O(1)	1407 (7)	5415 (9)	4240 (8)	7,6
O(2)	2881 (8)	7963 (8)	5035 (8)	7,4
O(3)	10955 (6)	12712 (6)	9191 (7)	5,1

$$* B_{eq} = \frac{4}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + 2\beta_{12}abc\cos\gamma + 2\beta_{13}accos\beta + 2\beta_{23}bccos\alpha).$$

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) principaux avec écarts types

Se—N(2)	1,87 (1)	C(2)—C(3)	1,38 (2)
Se—C(6)	1,92 (1)	C(3)—C(4)	1,40 (2)
N(1)—C(1)	1,46 (2)	C(4)—C(5)	1,38 (2)
N(1)—O(1)	1,23 (2)	C(5)—C(6)	1,38 (2)
N(1)—O(2)	1,21 (2)	C(7)—C(8)	1,48 (2)
N(2)—C(7)	1,46 (2)	C(8)—O(3)	1,42 (2)
N(2)—C(10)	1,47 (2)	C(9)—C(10)	1,50 (2)
C(1)—C(2)	1,36 (2)	C(9)—O(3)	1,42 (2)
C(1)—C(6)	1,39 (2)	Se—O(2)	2,58 (1)
N(2)—Se—C(6)	97,9 (1)	C(2)—C(3)—C(4)	118,4 (3)
C(1)—N(1)—O(1)	117,7 (2)	C(3)—C(4)—C(5)	120,4 (3)
C(1)—N(1)—O(2)	118,7 (2)	C(4)—C(5)—C(6)	121,5 (3)
O(1)—N(1)—O(2)	123,4 (3)	Se—C(6)—C(1)	122,1 (2)
Se—N(2)—C(7)	112,0 (2)	Se—C(6)—C(5)	120,8 (2)
Se—N(2)—C(10)	110,2 (2)	C(1)—C(6)—C(5)	117,0 (2)
C(7)—N(2)—C(10)	110,3 (2)	N(2)—C(7)—C(8)	110,5 (2)
N(1)—C(1)—C(2)	118,6 (2)	C(7)—C(8)—O(3)	111,3 (2)
N(1)—C(1)—C(6)	119,0 (2)	C(10)—C(9)—O(3)	112,3 (2)
C(2)—C(1)—C(6)	122,4 (3)	N(2)—C(10)—C(9)	109,0 (2)
C(1)—C(2)—C(3)	120,3 (3)	C(8)—O(3)—C(9)	110,1 (2)

La valeur de l'angle C—Se—N est compatible avec celles citées dans la littérature pour des composés sélénés bivalents (Karle & Karle, 1973). La longueur de la liaison Se—N [1,87 (1) Å] est très proche de celle indiquée par ailleurs (Husebye, 1983).

L'ensemble de ces résultats prouve l'existence d'une simple interaction Se—O déjà observée pour les composés sélénés possédant une liaison Se—S ou Se—Br et précédemment cités. Cette interaction est également proposée pour le chlorure d'*o*-nitrophénylesulfényle (Schultz & Hargittai, 1984) pour l'*o*-(bromotelluro)benzaldehyde (Baiwir, Llabres, Dideberg, Dupont & Piette, 1974) et des *o*-(bromotelluro)benzamides (Dupont, Dideberg, Lamotte & Piette, 1979).

Récemment, il a été pourtant mis en évidence la formation de liaisons covalentes Te—O et Se—O conduisant à la formation d'hétérocycles pentagonaux lors de la cyclisation des chlorures dérivés d'acides aryltelluro-3 et arylsélénio-3 propénoïques (Detty, Murray, Smith & Zymbulyadis, 1983; Detty & Murray, 1983).

En nous appuyant sur les données de la littérature concernant l'étude de la liaison Se—N nous pensons qu'une participation du doublet de l'azote doit être écartée [Se—N: 1,87 (1) Å].

Il semble donc que la stabilité et la réactivité du sélénénamide étudié, proches de celles de l'isomère *para*, soient dues essentiellement à l'appauvrissement électronique du carbone lié à l'atome de sélénium, par l'effet mésomère du groupe nitré. L'électronégativité accrue de l'atome de sélénium aurait pour conséquence un renforcement de la simple liaison Se—N.

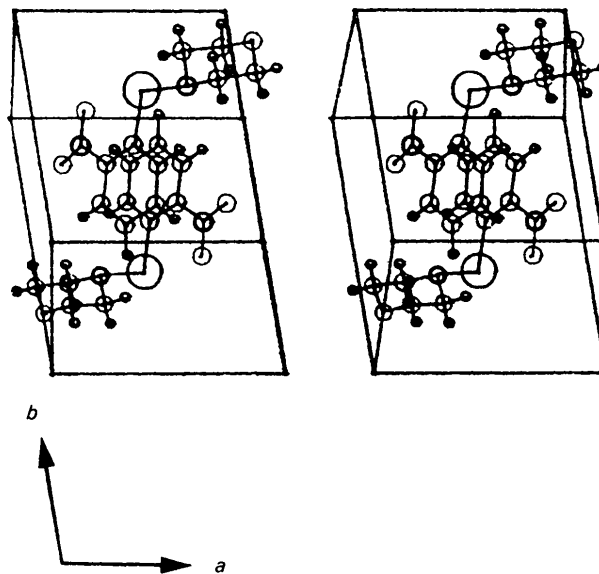


Fig. 1. Projection stéréo de la structure selon *c*.

Références

- BAIWIR, M., LLABRES, G., DIDEBERG, O., DUPONT, L. & PIETTE, J. L. (1974). *Acta Cryst.* B30, 139–143.
- BAIWIR, M., LLABRES, G., DIDEBERG, O., DUPONT, L. & PIETTE, J. L. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2188–2191.
- BEHAGEL, O. & MULLER, W. (1935). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 68, 1540–1548.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1963). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DAVIS, F. A. & KLUGER, E. W. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* 98, 302–303.
- DECLERCQ, J.-P., GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1973). *Acta Cryst.* A29, 231–234.
- DETTY, M. R. & MURRAY, B. J. (1983). *J. Am. Chem. Soc.* 105, 883–890.
- DETTY, M. R., MURRAY, B. J., SMITH, D. L. & ZYMBULYADIS, N. (1983). *J. Am. Chem. Soc.* 105, 875–882.
- DUPONT, L., DIDEBERG, O., LAMOTTE, J. & PIETTE, J. L. (1979). *Acta Cryst.* B35, 849–852.
- ERIKSEN, R. (1975). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 29, 517–522.
- ERIKSEN, R. & HAUGE, S. (1972). *Acta Chem. Scand.* 26, 3153–3164.
- HUSEBEYE, S. (1983). *Proceedings of the Fourth International Conference on the Organic Chemistry of Selenium and Tellurium*, édité par J. BERRY & W. MCWHINNIE, pp. 298–378. Inédit.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- KARLE, I. L. & KARLE, J. (1973). *Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology*, édité par D. L. KLAYMAN & W. H. H. GUNTHER, pp. 991–1015. New York: Wiley-Interscience.
- LEROUGE, P. (1984). Thèse de 3ème cycle, Univ. de Rouen.
- LEROUGE, P. & PAULMIER, C. (1984). *Tetrahedron Lett.* 25, 1983–1986.
- MEESE, C. O., WALTER, W. & MULLER, H. W. (1977). *Tetrahedron Lett.* 18, 19–22.
- PAULMIER, C. & LEROUGE, P. (1982). *Tetrahedron Lett.* 23, 1557–1560.
- RENSON, M. & PIETTE, J. L. (1964). *Spectrochim. Acta*, 20, 1847–1853.
- SCHULTZ, G. & HARGITTAI, I. (1984). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, pp. 1273–1279.
- WOOLFSON, M. M. (1977). *Acta Cryst.* A33, 219–225.

Acta Cryst. (1987). C43, 287–289

Structure of 5-Oxo-2-pyrrolidinylphosphonic acid

BY W. SAWKA-DOBROWOLSKA

Institute of Chemistry, University of Wrocław, 14 F. Joliot-Curie, 50-383 Wrocław, Poland

AND E. GRUSZECKA-KOWALIK

Institute of Organic and Physical Chemistry, Technical University, 50-370 Wrocław, Poland

(Received 22 May 1986; accepted 22 July 1986)

Abstract. $C_4H_8NO_4P$, $M_r = 165.1$, orthorhombic, $Pbc2_1$ [non-standard setting of $Pca2_1$ (No. 29)], $a = 6.990$ (3), $b = 7.241$ (3), $c = 13.075$ (5) Å, $V = 661.8$ (6) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.66$ (1), $D_x = 1.657$ Mg m⁻³, $T = 291$ K, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 0.38$ mm⁻¹, $F(000) = 344$, $R = 0.034$ for 748 reflexions. The pyrrolidone ring adopts a conformation intermediate between envelope and half-chair [$\Delta C_2 = 2.2$ (8)°, $\Delta C_5 = 2.4$ (8)°; $Q = 0.105$ (5) Å, $\varphi = 98$ (2)°]. The two O atoms of the un-ionized phosphonic acid group form strong intermolecular hydrogen bonds of 2.544 (3) Å (P–OH...O=P) and 2.469 (4) Å (P–OH...O=C).

Introduction. It is known that glutamic acid, or its γ -derivatives, cyclize to pyroglutamic acid, but the α -phosphonic acid analogue of glutamic acid, or its C-ester, are unable to cyclize. This paper presents the results of a study of the structure of an analogue of pyroglutamic acid.

Experimental. C-Methyl 4-amino-*P,P*-diethyl-4-phosphonobutyrate, obtained by the oxime method as

described by Kowalik, Kupczyk-Subotkowska & Mastalerz (1981) was cyclized by heating at 423 K for 30 min and hydrolysed with 40% solution of hydrobromide in acetic acid at room temperature for 48 h (Oleksyszyn, Gruszecka, Kafarski & Mastalerz, 1982). The title compound was recrystallized from water, m.p. 511–514 K.

Clear, colourless crystals at room temperature, dimensions 0.25 × 0.30 × 0.33 mm, density by flotation in carbon tetrachloride/ethylene bromide, orthorhombic $Pbcm$ or $Pbc2_1$, from Weissenberg photographs; $Pbc2_1$ confirmed by refinement; Syntex $P2_1$ computer-controlled four-circle diffractometer, scintillation counter, graphite monochromator; cell parameters by least squares from setting angles of 15 reflexions with $24 \leq 2\theta(\text{Mo}) \leq 32^\circ$ measured on diffractometer, 774 independent reflexions; $2\theta_{\text{max}} = 55.0^\circ$; variable θ - 2θ scans, scan rate 2.0–29.3° min⁻¹ depending on intensity; two standards (235, 433) every 50 reflexions, variation in intensities $\pm 3.0\%$; data corrected for Lorentz-polarization, not for absorption; 748 with $I > 3.0\sigma(I)$ used for structure determination; index range h 0 to 9, k 0 to 8, l 0 to 16; calculations