

The authors thank Professor A. Miller and Drs R. O. Gould, D. J. S. Hulmes, D. R. Shackleton and P. Taylor for helpful discussions, and the SERC for financial support.

References

- GALLOP, P. M., PAZ, M. A., FLÜCKIGER, R. & KAGAN, H. M. (1989). *Trends Biochem. Sci.* **14**, 343–346.
- GOULD, R. O. & TAYLOR, P. (1983). *CALC*. An interactive program from molecular geometry. Univ. of Edinburgh, Scotland.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-379. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- KAGAN, H. M. (1986). *Regulation of Matrix Accumulation*, pp. 321–398. New York: Academic Press.
- MALLINSON, P. D. & MUIR, K. W. (1985). *J. Appl. Cryst.* **18**, 51–53.
- NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- PINNELL, S. R. & MARTIN, G. R. (1968). *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **61**, 708–718.
- SHACKLETON, D. R. & HULMES, D. J. S. (1990). *Biochem. J.* **266**, 917–919.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELX86*. Program for the solution of crystal structures. Univ. of Göttingen, Germany.
- TANG, S.-S., TRACKMAN, P. C. & KAGAN, H. M. (1983). *J. Biol. Chem.* **258**, 4331–4338.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 2572–2575

Structure du *cis*-Dichloro-1,3 Tétramorpholinocyclotriphosphazène: $N_3P_3Cl_2(NC_4H_8O)_4$

PAR A. OUAGUED ET C. GUIZARD

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (CNRS URA 1312), ENSCM, 8 rue de l'Ecole Normale,
F-34053 Montpellier CEDEX 1, France

Y. BEZIAT

Laboratoire de Chimie Organique (CNRS URA 458) ENSCM, 8 rue de l'Ecole Normale,
F-34053 Montpellier CEDEX 1, France

A. LARBOT

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (CNRS URA 1312), ENSCM, 8 rue de l'Ecole Normale,
F-34053 Montpellier CEDEX 1, France

H. J. CRISTAU

Laboratoire de Chimie Organique (CNRS URA 458), ENSCM, 8 rue de l'Ecole Normale,
F-34053 Montpellier CEDEX 1, France

ET L. COT

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (CNRS URA 1312), ENSCM, 8 rue de l'Ecole Normale,
F-34053 Montpellier CEDEX 1, France

(Reçu le 11 janvier 1991, accepté le 8 mai 1991)

Abstract. $C_{16}H_{32}Cl_2N_7O_4P_3$, $M_r = 550.31$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 9.204(4)$, $b = 17.100(4)$, $c = 16.747(5)$ Å, $\beta = 103.44(2)^\circ$, $V = 2564(2)$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.47(1)$, $D_x = 1.43$ Mg m⁻³, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(Mo K\alpha) = 4.19$ mm⁻¹, $F(000) = 1152$, $T = 298$ K, $R = 0.050$ for 2126 independent reflections. The phosphazene ring runs parallel to yOz and is aligned so as to form a plane parallel to xOy . The phosphazene ring is not perfectly planar and the

morpholino groups are in the chair conformation. The Cl atoms have a *cis* disposition.

Introduction. L'étude structurale du *cis*-dichloro-1,3-tétramorpholinocyclotriphosphazène, composé particulièrement stable, a pour but de prévoir le mécanisme de polymérisation et l'arrangement dans l'espace résultant de la substitution des atomes de chlore par une diamine.

Tableau 1. Paramètres de position atomique ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotrope ($\times 10^3$) avec les écarts types entre parenthèses

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (Å ²)
Cl1	7063 (3)	3190 (1)	1058 (1)	57 (1)
Cl2	8443 (3)	3258 (1)	4093 (1)	61 (1)
P1	8967 (3)	3773 (1)	1694 (1)	32 (1)
P2	9501 (3)	3892 (1)	3358 (1)	34 (1)
P3	8355 (3)	5179 (1)	2401 (1)	37 (1)
N1	8733 (7)	4725 (3)	3264 (3)	39 (3)
N2	8587 (7)	4672 (3)	1629 (3)	36 (3)
N3	9454 (7)	3372 (3)	2566 (3)	38 (3)
N4	175 (7)	3576 (3)	1143 (3)	38 (3)
N5	1217 (7)	3957 (3)	3890 (3)	38 (3)
N6	9403 (10)	5966 (3)	2377 (3)	44 (3)
N7	6664 (8)	5535 (3)	2295 (3)	45 (3)
O1	1683 (7)	3085 (3)	-72 (3)	67 (3)
O2	4127 (8)	3976 (3)	4952 (3)	80 (3)
O3	1278 (9)	7273 (3)	2465 (3)	59 (3)
O4	3687 (7)	5305 (4)	1380 (4)	81 (4)
C1	658 (10)	2750 (4)	1099 (4)	48 (4)
C2	1990 (12)	2726 (6)	725 (5)	70 (5)
C3	1355 (12)	3887 (5)	-8 (5)	57 (4)
C4	9861 (11)	3964 (4)	324 (4)	48 (4)
C5	2250 (12)	3271 (4)	3962 (4)	54 (4)
C6	3816 (13)	3553 (5)	4209 (5)	73 (5)
C7	3166 (13)	4650 (5)	4873 (6)	81 (5)
C8	1549 (12)	4424 (5)	4657 (4)	61 (4)
C9	981 (13)	5859 (4)	2342 (5)	57 (4)
C10	1489 (11)	6604 (4)	2002 (4)	53 (4)
C11	9723 (15)	7376 (4)	2469 (6)	67 (5)
C12	9220 (12)	6665 (4)	2870 (5)	57 (4)
C13	5499 (11)	5176 (5)	2648 (5)	63 (4)
C14	4361 (13)	4772 (6)	2013 (6)	80 (5)
C15	4822 (14)	5613 (7)	995 (5)	83 (5)
C16	5978 (12)	6043 (5)	1585 (5)	74 (5)

La substitution des atomes de chlore de l'hexachlorocyclotriphosphazène a été étudiée par Mukhina & Kropacheva (1966). Le dichlorotétramorpholinocyclotriphosphazène dont le point de fusion est de 431–432 K, a été isolé.

Partie expérimentale. A une solution d'hexachlorocyclotriphosphazène: 20,86 g (0,06 mole) dans 120 ml de benzène anhydre, on ajoute lentement sous agitation 41,82 g (0,48 mole) de morpholine anhydre dans 80 ml de benzène anhydre. L'ensemble est maintenu à 291 K pendant 4 h. Le précipité de chlorhydrate de morpholine est filtré. On évapore le solvant. On ajoute 150 ml d'éther. On concentre de moitié la solution étherée. Un produit blanc est isolé. Par recristallisation dans l'acétate d'éthyle on obtient 16,5 g de dichlorotétramorpholinocyclotriphosphazène (0,03 mole). Rendement = 50%. Point de fusion = 434–435 K. L'analyse élémentaire de C₁₆H₃₂Cl₂N₇O₄P₃ (*M_r* = 550,31), donne les résultats suivants. % Calculé C = 34,92; H = 5,86; N = 17,82; Cl = 12,88. % Expérimental C = 34,85; H = 5,84; N = 17,65; Cl = 12,76.

Paramètres de maille déterminés par enregistrement en chambre de Weissenberg (symétrie monoclinique *P2₁/n* avec extinction systématique *h0l* pour *h + l* impair et *0k0* pour *k* impair) affinés par la méthode des moindres carrés à partir du diffrac-

Tableau 2. Distances (Å) et angles interatomiques (°) avec les écarts types entre parenthèses

Groupement cyclotriphosphazène			
P1—N2	1,574 (5)	N3—P1—N2	119,8 (3)
N2—P3	1,612 (5)	P1—N2—P3	122,6 (3)
P3—N1	1,605 (5)	N2—P3—N1	114,9 (3)
N1—P2	1,583 (5)	P3—N1—P2	121,6 (3)
P2—N3	1,589 (5)	N1—P2—N3	119,6 (3)
N3—P1	1,581 (5)	P2—N3—P1	118,5 (3)
Environnement des atomes de phosphore			
Cl1—P1	2,081 (3)	Cl1—P1—N2	106,6 (3)
N2—P1	1,574 (5)	Cl1—P1—N3	106,8 (2)
N3—P1	1,581 (5)	Cl1—P1—N4	102,4 (2)
N4—P1	1,636 (6)	N2—P1—N3	119,8 (3)
		N2—P1—N4	109,3 (3)
		N3—P1—N4	110,4 (3)
Cl2—P2	2,048 (3)	Cl2—P2—N1	105,9 (2)
N1—P2	1,583 (5)	Cl2—P2—N3	106,4 (2)
N3—P2	1,589 (5)	Cl2—P2—N5	104,1 (2)
N5—P2	1,627 (6)	N1—P2—N3	119,6 (3)
		N1—P2—N5	110,3 (3)
		N3—P2—N5	109,3 (3)
N1—P3	1,605 (5)	N1—P3—N2	114,9 (3)
N2—P3	1,612 (5)	N1—P3—N6	114,1 (3)
N6—P3	1,668 (6)	N1—P3—N7	106,1 (3)
N7—P3	1,642 (6)	N2—P3—N6	103,3 (3)
		N2—P3—N7	114,3 (3)
		N6—P3—N7	103,8 (3)
Groupements morpholino			
P1—N4	1,636 (6)	P1—N4—C1	118,2 (4)
N4—C1	1,488 (7)	N4—C1—C2	109,2 (6)
C1—C2	1,502 (11)	C1—C2—O1	111,9 (8)
C2—O1	1,435 (8)	C2—O1—C3	110,1 (6)
O1—C3	1,415 (9)	O1—C3—C4	108,7 (7)
C3—C4	1,604 (14)	C3—C4—N4	106,5 (6)
C4—N4	1,491 (7)	C4—N4—P1	114,6 (5)
		C4—N4—C1	111,9 (5)
P2—N5	1,627 (6)	P2—N5—C5	120,5 (5)
N5—C5	1,497 (9)	N5—C5—C6	109,0 (7)
C5—C6	1,484 (11)	C5—C6—O2	113,4 (8)
C6—O2	1,411 (10)	C6—O2—C7	109,6 (7)
O2—C7	1,440 (10)	O2—C7—C8	111,7 (8)
C7—C8	1,499 (11)	C7—C8—N5	109,9 (7)
C8—N5	1,483 (8)	C8—N5—C5	110,7 (6)
		C8—N5—P2	119,3 (6)
P3—N6	1,662 (6)	P3—N6—C9	118,8 (4)
N6—C9	1,478 (10)	N6—C9—C10	107,7 (7)
C9—C10	1,513 (9)	C9—C10—O3	112,3 (6)
C10—O3	1,420 (8)	C10—O3—C11	111,2 (6)
O3—C11	1,444 (11)	O3—C11—C12	108,1 (8)
C11—C12	1,512 (10)	C11—C12—N6	108,4 (6)
C12—N6	1,484 (8)	C12—N6—C9	111,2 (7)
		C12—N6—P3	119,8 (6)
P3—N7	1,642 (6)	P3—N7—C13	124,2 (5)
N7—C13	1,474 (9)	N7—C13—C14	111,5 (7)
C13—C14	1,479 (11)	C13—C14—O4	110,3 (7)
C14—O4	1,432 (10)	C14—O4—C15	109,1 (8)
O4—C15	1,445 (11)	O4—C15—C16	111,5 (8)
C15—C16	1,469 (12)	C15—C16—N7	110,6 (7)
C16—N7	1,490 (8)	C16—N7—C13	110,5 (7)
		C16—N7—P3	121,1 (6)

togramme de poudre. Densité mesurée par pycnométrie dans l'heptane à 298 K. Axe d'allongement *a*. Dimensions du cristal 0,4 × 0,25 × 0,1 mm. Diffractomètre Siemens. Mesures d'intensité effectuées avec

balayage $\omega-2\theta$; largeur de balayage 2° ; $-5 \leq h \leq 5$; $0 \leq k \leq 23$; $0 \leq l \leq 22$; 5 réflexions indépendantes contrôlées mesurées toutes les heures; pas de variation d'intensité supérieure à 0,3%; 3910 réflexions mesurées; 2126 réflexions indépendantes conservées avec $F \geq 6\sigma(F)$,* corrections de Lorentz, de polarisation et d'absorption à l'aide du programme *DIFABS* (Walker & Stuart, 1983); structure résolue par méthodes directes. Affinement isotrope jusqu'à $R = 0,109$. Cycles finals d'affinement anisotrope

* Cette valeur a été choisie car elle est plus représentative des intensités. En effet avec $F \geq 5\sigma(F)$ le nombre de réflexions conservées est de 2130, soit 4 supplémentaires.

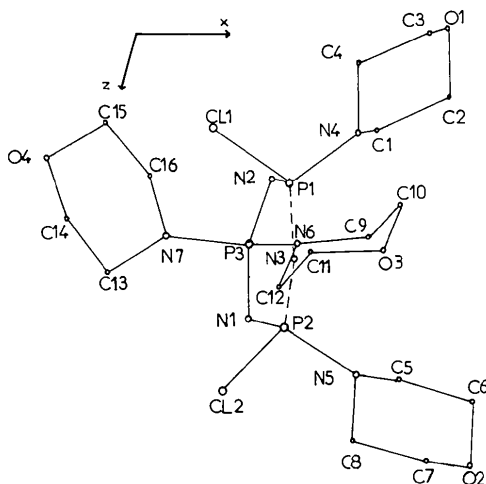


Fig. 1. Projection du motif de base sur $x0z$, parallèlement à b .

(atomes de Cl, P, N, O et C); positions des atomes H déterminées par le calcul avec affinement de U ; résidu final en différence de Fourier $\rho = 0,38 \text{ e } \text{Å}^{-3}$; $R = 0,050$; facteurs de diffusion atomique à partir des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV, pp. 99–101). Programme *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Calculateur: VAX 3100/VMS 5.3 (Digital Equipment).

Discussion. Le Tableau 1 rassemble les valeurs des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique.*

Le Tableau 2 donne les distances et angles interatomiques. La Fig. 1 représente le motif de base sur le plan $x0z$ parallèlement à l'axe b . Le cycle phosphazène n'est pas parfaitement plan; les atomes d'azote étant situés au-dessus et au-dessous du plan (P1, P2, P3). Dans ce cycle les distances des liaisons P—N varient de 1,574 à 1,612 Å; les angles de liaisons autour des atomes de phosphore varient de $114,9$ à $119,8^\circ$ et de $118,5$ à $122,6^\circ$ autour des atomes d'azote.

La configuration du groupement dichlorocyclophosphazène avec les atomes de Cl en position *cis* est conforme à celle décrite dans la bibliographie (Allcock, Greigler, Wagner & Bernheim, 1981; Ruth, Parvez & Allcock, 1986). Les liaisons P—N

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 54240: 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

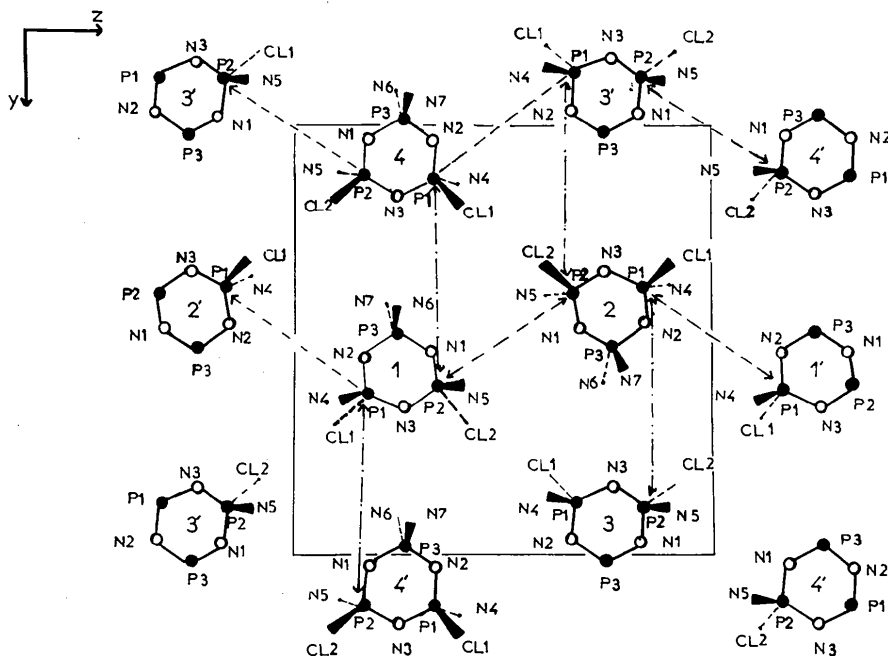


Fig. 2. Différentes possibilités de polymérisation entre atomes de phosphore d'une maille et des mailles voisines.

des groupes morpholino varient de 1,627 à 1,662 Å; on remarquera que ces valeurs sont plus grandes que celles des liaisons P—N du cycle phosphazène (1,574 à 1,612 Å). Les quatre groupes morpholino sont en configuration chaise. Cette configuration est fortement déformée dans le cas du groupe morpholino défini par les atomes N4, C1, C2, O1, C3 et C4. Les groupes morpholino en configuration chaise (Fig. 1) sont signalés par Romming & Songstrad (1979) et Sarkar & Gupta (1980). La projection de la structure sur le plan yOz parallèlement à a (Fig. 2) permet de mettre en évidence les différentes possibilités de polymérisation. Elle est possible lorsqu'on substitue deux atomes de chlore par une diamine. Deux sortes de chaînes se développent entre les atomes de phosphore notés P1 et P2. Ces chaînes sont parallèles soit au plan xOy soit au plan xOz . Les valeurs des dis-

tances entre ces atomes de phosphore varient de 6,565 à 9,800 Å. Le développement de ce réseau dans l'espace conduit à un polymère tri-dimensionnel.

Références

- ALLCOCK, H. R., GREIGER, P. P., WAGNER, L. J. & BERNHEIM, M. Y. (1981). *Inorg. Chem.* **20**, 716–722.
 MUKHINA, L. E. & KROPACHEVA, A. A. (1966). *J. Gen. Chem. USSR*, **38**, 314–317.
 ROMMING, C. & SONGSTRAD, J. (1979). *Acta. Chem. Scand. Ser. A*, **33**(3), 187–197.
 RUTH, J. S., PARVEZ, M. & ALLCOCK, H. R. (1986). *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 6089–6090.
 SARKAR, P. B. & GUPTA, S. P. (1980). *Cryst. Struct. Commun.* **9**(4), 925–932.
 SHELDRIK, G. M. (1976). Program for crystal structure determination. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta. Cryst.* **A39**, 158–166.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 2575–2578

Structures of Two Diastereomeric Aldol Products from a New Silicon-Directed Condensation

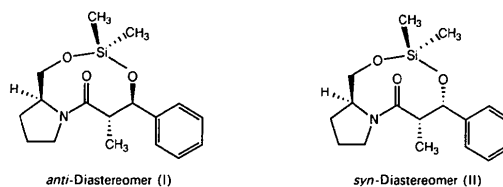
BY WILLIAM P. SCHAEFER, KATHERINE L. WIDDOWSON AND ANDREW G. MYERS

The Beckman Institute and the Division of Chemistry and Chemical Engineering,
 California Institute of Technology, Pasadena, California 91125, USA*

(Received 18 October 1990; accepted 30 April 1991)

Abstract. Hexahydro-3,3,6-trimethyl-5-phenyl-1*H*,7*H*-pyrrolo[2,1-*e*][1,3,6,2]dioxazasilonin-7-one, $C_{17}H_{25}NO_3Si$, $M_r = 319.48$. (2*S*,3*R*)-*anti*-Diastereomer (I), orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 8.716$ (4), $b = 11.677$ (3), $c = 17.161$ (6) Å, $V = 1746$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.22$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 1.50$ cm⁻¹, $F(000) = 688$, room temperature, final $R = 0.040$ for 1683 reflections with $F_o^2 > 0$. (2*S*,3*S*)-*syn*-Diastereomer (II), monoclinic, $P2_1$, $a = 6.633$ (2), $b = 14.645$ (3), $c = 9.630$ (2) Å, $\beta = 109.96$ (2)°, $V = 879.3$ (4) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.21$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 1.49$ cm⁻¹, $F(000) = 344$, room temperature, final $R = 0.042$ for 2537 reflections with $F_o^2 > 0$. The compounds have a nine-membered heterocyclic ring containing the Si atom, the N atom of the pyrrolidine ring, two O atoms bonded to silicon and a carbonyl C atom. Bond distances in the molecules are normal and equivalent bonds are equal within three times their e.s.d.'s. Isomer (I) shows a disorder in the pyrrolidine ring that is absent in isomer (II).

Introduction. The silicon-bridged nine-membered ring aldol products (I) and (II) were formed in a new silicon-directed aldol condensation reaction (Myers



& Widdowson, 1990). These highly crystalline products were submitted to X-ray analysis to determine stereochemical assignments and to gain insight into the mechanism of the aldol addition reaction which forms them. The structures determined herein lend credence to the notion that (I) and (II) are formed in a reaction involving pentavalent silicon. In each structure, the amide carbonyl group lies over one face of the silicon-centered tetrahedron, in van der Waals contact with the Si atom. A transition state leading to this geometry that

* Contribution No. 8230.