O1—C2—C3	110.3 (2)	C6—C5—C4	120.2 (2)
C2—C3—C11	108.9 (2)	C12—C11—C3	120.6 (2)
C2—C3—C4	112.7 (2)	C16—C11—C3	121.1 (2)
C11—C3—C4	112.8 (2)	C14—C15—C16	120.2 (3)
O3—C4—C5	111.2 (2)		
C1—O1—C2—C3	−177.6 (2)	C11—C3—C4—C5	−63.4 (2)
O2—C2—C3—C11	−91.3 (3)	O3—C4—C5—C10	−140.9 (2)
O2—C2—C3—C4	34.7 (3)	C3—C4—C5—C10	101.0 (2)
C11—C3—C4—O3	175.8 (2)	C2—C3—C11—C12	−123.4 (2)
C2—C3—C4—C5	172.7 (2)		

The lattice parameters were determined from a symmetry-constrained least-squares fit. Difference Fourier maps showed a peak near atom C4 at a position and density which could not be an H-atom peak. An O atom was placed at this position and isotropically refined. The sum of the occupancies of this O atom [O3*A* 0.134(4)] and of atom O3 [0.866(4)] were constrained to equal 1.0 and the distance C4—O3*A* was constrained to 1.400(3) Å. The H atoms, except those at O3 which were not located, were placed in calculated positions (C—H 0.96 Å) and a common isotropic displacement parameter was refined for these atoms. For the H atoms of the phenyl rings and the H atoms at atoms C3 and C4, a constrained refinement of C—H distances in the range 0.90(3)–1.03(3) Å was performed. Atom O3*A* represents the presence in the crystals of 13% of molecules enantiomorphic at C4.

Data collection: Nicolet *R3m/V* software. Cell refinement: Nicolet *R3m/V* software. Data reduction: Nicolet *R3m/V* software. Program(s) used to solve structure: *SHELXTL-Plus* (Sheldrick, 1987). Program(s) used to refine structure: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993). Molecular graphics: *SHELXTL-Plus*. Software used to prepare material for publication: *PARST* (Nardelli, 1983), *PLATON* (Spek, 1982) and *MISSYM* (Le Page, 1987).

The authors wish to thank Dr M. Mladenova, Institute of Organic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria, who kindly supplied the crystals. One of us (TK) thanks the Alexander von Humboldt Stiftung for a research fellowship.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the IUCr (Reference: HA1137). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

References

Gong, L. & Steitwieser, A. (1990). *Org. Chem.* **55**, 6335–6337.
Hayashi, T., Matsumoto, Y., Kiyoi, T., Ito, Y., Kohira, S., Tominaga, Y. & Hosomi, A. (1988). *Tetrahedron Lett.* **29**, 5667–5670.
Le Page, Y. (1987). *J. Appl. Cryst.* **20**, 264–269.
Mladenova, M., Blagoev, B. & Kurtev, B. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 7–8, 1464–1468.
Nardelli, M. (1983). *Comput. Chem.* **7**, 95–98.
Reetz, M. (1984). *Angew. Chem.* **96**, 542–555.
Sheldrick, G. M. (1987). *SHELXTL-Plus*. Release 3.4 for Nicolet *R3m/V* Crystallographic Systems. Univ. of Göttingen, Germany.
Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for Crystal Structure Refinement*. Univ. of Göttingen, Germany.
Spek, A. L. (1982). *The EUCLID Package. Computational Crystallography*, edited by D. Sayre, p. 528. Oxford: Clarendon Press.
Zimmerman, H. E. & Traxler, M. (1957). *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1920–1923.

Acta Cryst. (1995). C**51**, 1352–1355

1,7-Bis(éthoxycarbonyl)-3a-méthyl-4a-phényl-3,5-bis(*p*-nitrophényl)-3a,4,4a,5-tétrahydro-3*H*-bis[1,2,4]triazolo[4,3-*a*:3′,4′-*d*][1,5]benzodiazépine, $C_{36}H_{32}N_8O_8.CHCl_3$

Angèle Chiaroni et Claude Riche

*Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS,
91198 Gif sur Yvette CEDEX, France*

Abdesselam Baouid, Aïssa Hasnaoui et Ahmed Benharref

*Laboratoire des Substances Naturelles et des
Hétérocycles, Faculté des Sciences, BP S15,
Université Cadi Ayyad, Semlalia-Marrakech, Maroc*

Jean-Pierre Lavergne

*Laboratoire de Synthèse et d'Etudes Physico-chimiques
d'Aminoacides et de Peptides, URA CNRS 468,
Université Montpellier II, Sciences et Techniques du
Languedoc, 34095 Montpellier CEDEX 2, France*

(*Reçu le* 1 *octobre* 1994, *accepté le* 5 *décembre* 1994)

Abstract

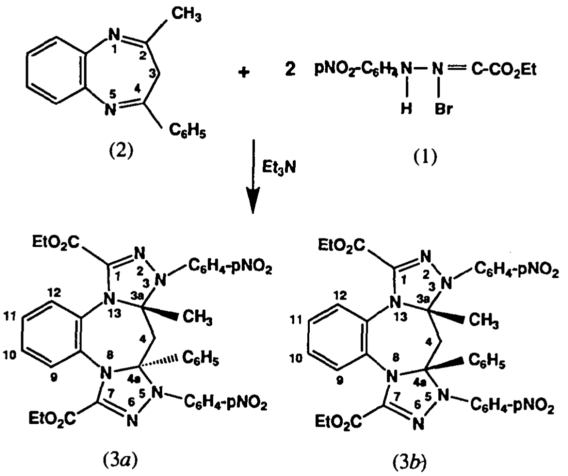
Double condensation of *N*-*p*-nitrophenyl-*C*-ethoxycarbonylnitrilimine with 2-methyl-4-phenyl-1,5-benzodiazepine leads to two stereoisomers of the title compound, diethyl 3a-methyl-4a-phenyl-3,5-bis(*p*-nitrophenyl)-3a,4,4a,5-tetrahydro-3*H*-bis[1,2,4]triazolo[4,3-*a*:3′,4′-*d*][1,5]benzodiazepine-1,7-dicarboxylate trichloromethane solvate. The stereochemistry of the major derivative was established. The 3a-methyl and the 4a-phenyl groups are *trans*. The oxadiazoline rings are quite planar while the seven-membered benzodiazepine ring adopts a *C*2 barrier conformation.

Commentaire

La cycloaddition dipolaire-1,3 du *N*-paranitrophényl-*C*-éthoxycarbonylnitrilimine, issu du précurseur convenable (1) (Huisgen & Koch, 1955; Sharp & Hamilton, 1946), avec la 2-méthyl-4-phényl-1,5-benzodiazépine (2) (Barltrop, Richards, Russel & Ryback, 1959; Mannschreck, Rissmann, Vögtle & Wild, 1967) conduit, quand on utilise deux équivalents de dipôle, à deux stéréoisomères: les bis[1,2,4]triazolo[4,3-*a*:3′,4′-*d*][1,5]benzodiazépines [(3*a*) (65%) et (3*b*) (30%)]. Les cycloadduits obtenus résultent d'une double condensation régiosélective sur les deux sites dipolarophiles N1=C2 et C4=N5 de (2). Ce double résultat est en accord avec celui observé par Aversa, Bonaccorsi,

Acta Crystallographica Section C
ISSN 0108-2701 ©1995

Giannetto & Leigh (1989), en série diazépine-1,4. Pour déterminer la position relative des deux cycles triazoles des composés (3), nous avons déterminé la structure cristalline du composé majoritaire (3*a*).



Cette structure représentée sur la Fig. 1 montre que le groupement phényle en C4a et le groupement méthyle en C3a sont en position relative *trans*. Les cycles triazolines C1—N2—N3—C3a—N13 et C4a—N5—N6—C7—N8 sont dans des conformations enveloppes [C3a étant distant de 0,128 (5) Å du plan moyen formé par les quatre autres atomes C1, N2, N3 et N13; C4a à 0,230 (5) Å du plan moyen des quatre atomes N5, C6, C7 et N8]. Le cycle diazépine central est dans une conformation 'barrière *C*2' d'après Hendrickson (1961), différente de celle adoptée dans les structures cristallines de composés obtenus par une monocycloaddition dipolaire-1,3 sur le composé (2). Ainsi, dans les structures cristallines de la 1-mésityl-3a-méthyl-5-phényl-3,3a,4,11-tétrahydro-3*H*-[1,2,4]oxadiazolo-[4,5-*a*][1,5]benzodiazépine (Chiaroni *et al.*, 1995*a*) et de la 1-éthoxycarbonyl-3-(4-chlorophényl)-3a-méthyl-5-phényl-3,3a,4,11-tétrahydro-3*H*-[1,2,4]triazolo[4,3-*a*]-[1,5]benzodiazépine (Chiaroni *et al.*, 1995*b*), on observe une conformation bateau pour ce cycle.

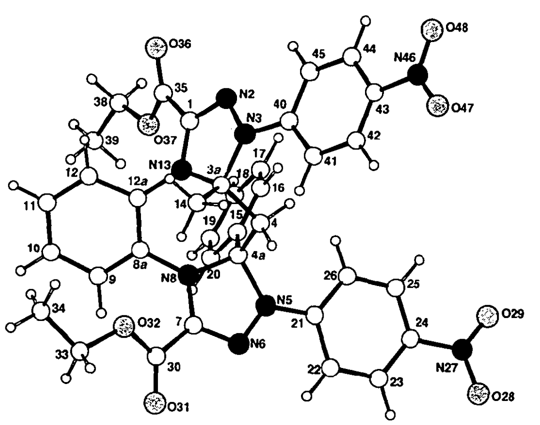


Fig. 1. Vue en perspective de (3*a*) avec la numérotation utilisée.

Partie expérimentale

Données cristallines

$C_{36}H_{32}N_8O_8.CHCl_3$
$M_r = 824,08$
Triclinique
$P\bar{1}$
$a = 12,044\ (7)$ Å
$b = 12,461\ (7)$ Å
$c = 13,730\ (8)$ Å
$\alpha = 104,33\ (3)°$
$\beta = 94,47\ (3)°$
$\gamma = 101,00\ (3)°$
$V = 1942,8\ (19)$ Å^3
$Z = 2$
$D_x = 1,41$ Mg m^{-3}

Mo *Kα* radiation
$\lambda = 0,7107$ Å
Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
$\theta = 6,0\text{–}10,7°$
$\mu = 0,29$ mm^{-1}
$T = 293$ K
Prisme
0,92 × 0,50 × 0,20 mm
Orange

Collection des données

Diffractomètre Philips PW100
Balayage $\theta/2\theta$
Pas de correction d'absorption
5736 réflexions mesurées
5736 réflexions indépendantes

3655 réflexions observées $[I > 3,0\sigma(I)]$
$\theta_{\max} = 23,52°$
$h = -13 \rightarrow 13$
$k = -13 \rightarrow 13$
$l = 0 \rightarrow 15$
3 réflexions de référence
fréquence: 180 min
variation d'intensité: 3%

Affinement

Affinement à partir des *F*
$R = 0,088$
$wR = 0,111$
$S = 1,34$
3630 réflexions
280 paramètres
Les paramètres des atomes d'hydrogène en position théorique
$w = 1/[\sigma^2(F) + 0,0005F^2]$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,01$
$\Delta\rho_{\max} = 0,71$ e Å^{-3}
$\Delta\rho_{\min} = -0,59$ e Å^{-3}
Correction d'extinction: aucune
Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV, Tableau 2,2B)

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents* (Å^2)

$$U_{\acute{e}q} = (1/3)\Sigma_i\Sigma_j U_{ij}a_i^*a_j^*\mathbf{a}_i.\mathbf{a}_j.$$

	x	*y*	*z*	$U_{\acute{e}q}$
C1	0,0477 (5)	0,4819 (5)	0,2087 (4)	0,043 (7)
N2	−0,0040 (4)	0,3838 (4)	0,1535 (4)	0,049 (6)
N3	0,0624 (4)	0,3589 (4)	0,0761 (4)	0,049 (6)
C3a	0,1714 (4)	0,4439 (5)	0,0907 (4)	0,038 (6)
C4	0,2749 (4)	0,3954 (5)	0,1179 (4)	0,040 (6)
C4a	0,3622 (4)	0,4753 (4)	0,2060 (4)	0,035 (6)
N5	0,4792 (4)	0,4510 (4)	0,1935 (4)	0,043 (5)
N6	0,5441 (4)	0,5258 (4)	0,1519 (3)	0,042 (5)
C7	0,4894 (5)	0,6066 (5)	0,1525 (4)	0,039 (6)
N8	0,3876 (4)	0,5896 (4)	0,1906 (3)	0,038 (5)
C8a	0,3248 (5)	0,6749 (5)	0,2254 (4)	0,040 (6)
C9	0,3802 (5)	0,7857 (5)	0,2715 (4)	0,046 (7)
C10	0,3185 (6)	0,8698 (5)	0,2991 (5)	0,060 (8)
C11	0,2017 (6)	0,8408 (6)	0,2811 (5)	0,065 (9)
C12	0,1458 (5)	0,7307 (5)	0,2380 (5)	0,056 (8)
C12a	0,2046 (5)	0,6430 (5)	0,2124 (4)	0,041 (6)
N13	0,1472 (4)	0,5290 (4)	0,1797 (3)	0,039 (5)
C14	0,1830 (5)	0,4942 (6)	0,0013 (5)	0,056 (8)
C15	0,3347 (4)	0,4752 (5)	0,3127 (4)	0,037 (6)
C16	0,2478 (5)	0,4005 (5)	0,3331 (5)	0,049 (7)
C17	0,2307 (6)	0,4026 (7)	0,4311 (6)	0,077 (10)
C18	0,2976 (8)	0,4835 (8)	0,5090 (6)	0,083 (11)

C19	0,3822 (7)	0,5607 (7)	0,4924 (5)	0,071 (10)
C20	0,4038 (5)	0,5601 (5)	0,3938 (5)	0,054 (8)
C21	0,5200 (4)	0,3599 (5)	0,2135 (4)	0,037 (6)
C22	0,6385 (5)	0,3618 (5)	0,2101 (4)	0,045 (7)
C23	0,6809 (5)	0,2721 (6)	0,2267 (5)	0,056 (8)
C24	0,6101 (5)	0,1832 (5)	0,2467 (5)	0,050 (7)
C25	0,4963 (5)	0,1805 (5)	0,2537 (4)	0,049 (7)
C26	0,4507 (5)	0,2700 (5)	0,2359 (4)	0,041 (6)
N27	0,6536 (6)	0,0857 (5)	0,2615 (5)	0,075 (9)
O28	0,7487 (5)	0,0782 (5)	0,2366 (5)	0,116 (9)
O29	0,5967 (5)	0,0155 (5)	0,2944 (5)	0,118 (10)
C30	0,5331 (6)	0,6963 (5)	0,1044 (4)	0,048 (7)
O31	0,6332 (4)	0,7293 (4)	0,0994 (4)	0,081 (7)
O32	0,4508 (3)	0,7386 (3)	0,0693 (3)	0,054 (5)
C33	0,4827 (6)	0,8402 (6)	0,0362 (5)	0,063 (8)
C34	0,3826 (7)	0,8935 (7)	0,0350 (6)	0,086 (10)
C35	0,0005 (6)	0,5311 (6)	0,3045 (5)	0,060 (8)
O36	−0,0979 (4)	0,5159 (5)	0,3109 (4)	0,105 (8)
O37	0,0824 (4)	0,5925 (4)	0,3761 (3)	0,063 (5)
C38	0,0481 (8)	0,6528 (8)	0,4703 (6)	0,096 (12)
C39	0,1370 (11)	0,7366 (11)	0,5284 (8)	0,147 (18)
C40	0,0319 (5)	0,2496 (5)	0,0107 (4)	0,046 (7)
C41	0,0992 (5)	0,2134 (5)	−0,0655 (5)	0,055 (8)
C42	0,0629 (5)	0,1055 (6)	−0,1314 (5)	0,058 (8)
C43	−0,0359 (6)	0,0364 (5)	−0,1239 (5)	0,058 (8)
C44	−0,1015 (5)	0,0699 (6)	−0,0477 (6)	0,062 (8)
C45	−0,0672 (5)	0,1754 (5)	0,0177 (5)	0,057 (8)
N46	−0,0771 (6)	−0,0752 (5)	−0,1956 (5)	0,076 (9)
O47	−0,0192 (6)	−0,1043 (5)	−0,2616 (5)	0,119 (9)
O48	−0,1668 (6)	−0,1332 (5)	−0,1860 (5)	0,110 (9)
C53	0,2568 (11)	0,1258 (10)	0,5844 (15)	0,21 (3)
Cl1	0,2571 (5)	0,2549 (4)	0,6647 (3)	0,211 (8)
Cl2	0,3673 (5)	0,1507 (4)	0,5146 (4)	0,232 (9)
Cl3	0,1364 (4)	0,0707 (5)	0,5141 (6)	0,355 (15)

Tableau 2. *Paramètres géométriques* (Å, °)

C1—N2	1,278 (8)	C19—C20	1,397 (9)
C1—N13	1,364 (7)	C21—C22	1,428 (8)
C1—C35	1,510 (9)	C21—C26	1,378 (8)
N2—N3	1,390 (7)	C22—C23	1,375 (9)
N3—C3a	1,486 (7)	C23—C24	1,362 (10)
N3—C40	1,396 (8)	C24—C25	1,377 (9)
C3a—C4	1,544 (8)	C24—N27	1,463 (9)
C3a—N13	1,496 (7)	C25—C26	1,398 (8)
C3a—C14	1,513 (8)	N27—O28	1,233 (10)
C4—C4a	1,537 (8)	N27—O29	1,206 (10)
C4a—N5	1,511 (7)	C30—O31	1,210 (8)
C4a—N8	1,469 (7)	C30—O32	1,320 (8)
C4a—C15	1,527 (7)	O32—C33	1,444 (8)
N5—N6	1,363 (7)	C33—C34	1,485 (11)
N5—C21	1,397 (7)	C35—O36	1,178 (9)
N6—C7	1,303 (8)	C35—O37	1,310 (8)
C7—N8	1,370 (7)	O37—C38	1,459 (9)
C7—C30	1,468 (8)	C38—C39	1,379 (15)
N8—C8a	1,429 (7)	C40—C41	1,411 (8)
C8a—C9	1,379 (8)	C40—C45	1,389 (9)
C8a—C12a	1,411 (8)	C41—C42	1,390 (9)
C9—C10	1,392 (9)	C42—C43	1,357 (10)
C10—C11	1,370 (11)	C43—C44	1,389 (10)
C11—C12	1,368 (10)	C43—N46	1,460 (10)
C12—C12a	1,402 (9)	C44—C45	1,362 (10)
C12a—N13	1,399 (7)	N46—O47	1,213 (10)
C15—C16	1,358 (8)	N46—O48	1,216 (10)
C15—C20	1,410 (8)	C53—Cl1	1,71 (2)
C16—C17	1,371 (10)	C53—Cl2	1,73 (2)
C17—C18	1,353 (12)	C53—Cl3	1,61 (2)
C18—C19	1,337 (13)		
N2—C1—N13	116,3 (5)	C16—C15—C20	119,0 (5)
N2—C1—C35	118,1 (5)	C15—C16—C17	121,0 (6)
N13—C1—C35	125,3 (5)	C16—C17—C18	119,9 (7)
C1—N2—N3	104,7 (5)	C17—C18—C19	121,1 (8)
N2—N3—C3a	113,3 (4)	C18—C19—C20	120,7 (7)
N2—N3—C40	116,6 (5)	C15—C20—C19	118,1 (6)
C3a—N3—C40	128,4 (5)	N5—C21—C22	117,6 (5)
N3—C3a—C4	111,6 (4)	N5—C21—C26	122,7 (5)
N3—C3a—N13	97,4 (4)	C22—C21—C26	119,7 (5)
N3—C3a—C14	111,7 (5)	C21—C22—C23	119,1 (5)
C4—C3a—N13	111,8 (4)	C22—C23—C24	120,0 (6)
C4—C3a—C14	113,3 (5)	C23—C24—C25	122,3 (6)
N13—C3a—C14	110,1 (5)	C23—C24—N27	120,4 (6)
C3a—C4—C4a	114,6 (4)	C25—C24—N27	117,3 (6)
C4—C4a—N5	109,6 (4)	C24—C25—C26	118,9 (6)
C4—C4a—N8	109,5 (4)	C21—C26—C25	120,0 (5)
C4—C4a—C15	116,2 (4)	C24—N27—O28	116,9 (6)
N5—C4a—N8	96,6 (4)	C24—N27—O29	120,5 (7)
N5—C4a—C15	110,1 (4)	O28—N27—O29	122,6 (7)
N8—C4a—C15	113,1 (4)	C7—C30—O31	124,0 (6)
C4a—N5—N6	112,3 (4)	C7—C30—O32	112,1 (5)
C4a—N5—C21	127,0 (4)	O31—C30—O32	123,8 (6)
N6—N5—C21	120,5 (4)	C30—O32—C33	118,0 (5)
N5—N6—C7	106,2 (4)	O32—C33—C34	108,1 (6)
N6—C7—N8	113,2 (5)	C1—C35—O36	122,9 (6)
N6—C7—C30	119,4 (5)	C1—C35—O37	111,1 (6)
N8—C7—C30	127,0 (5)	O36—C35—O37	126,0 (7)
C4a—N8—C7	109,5 (4)	C35—O37—C38	116,8 (6)
C4a—N8—C8a	124,5 (4)	O37—C38—C39	111,5 (8)
C7—N8—C8a	125,4 (5)	N3—C40—C41	120,8 (5)
N8—C8a—C9	120,9 (5)	N3—C40—C45	120,5 (5)
N8—C8a—C12a	118,4 (5)	C41—C40—C45	118,7 (6)
C9—C8a—C12a	120,6 (5)	C40—C41—C42	118,7 (6)
C8a—C9—C10	120,6 (6)	C41—C42—C43	120,9 (6)
C9—C10—C11	119,1 (6)	C42—C43—C44	120,9 (6)
C10—C11—C12	120,8 (6)	C42—C43—N46	121,2 (6)
C11—C12—C12a	121,8 (6)	C44—C43—N46	117,8 (6)
C8a—C12a—C12	116,7 (5)	C43—C44—C45	119,0 (6)
C8a—C12a—N13	121,6 (5)	C40—C45—C44	121,7 (6)
C12—C12a—N13	121,6 (5)	C43—N46—O47	117,6 (7)
C1—N13—C3a	107,7 (4)	C43—N46—O48	118,6 (7)
C1—N13—C12a	126,6 (5)	O47—N46—O48	123,9 (7)
C3a—N13—C12a	124,6 (4)	Cl1—C53—Cl2	105,3 (9)
C4a—C15—C16	124,1 (5)	Cl1—C53—Cl3	112,1 (10)
C4a—C15—C20	116,8 (5)	Cl2—C53—Cl3	112,3 (10)
C1—N2—N3—C3a	6,6 (5)	N8—C4a—N5—N6	−14,3 (4)
N2—N3—C3a—N13	−8,2 (5)	C4a—N5—N6—C7	10,6 (5)
N3—C3a—N13—C1	6,7 (5)	N5—N6—C7—N8	−1,5 (5)
C3a—N13—C1—N2	−3,8 (5)	N6—C7—N8—C4a	−8,3 (5)
N13—C1—N2—N3	−1,6 (5)	C7—N8—C4a—N5	12,8 (5)
C12a—N13—C3a—C4	81,5 (5)	N2—C1—C35—O36	−34,9 (6)
N13—C3a—C4—C4a	−26,8 (5)	N2—N3—C40—C41	−175,2 (7)
C3a—C4—C4a—N8	−46,9 (5)	N6—N5—C21—C22	13,2 (5)
C4—C4a—N8—C8a	88,4 (5)	N6—C7—C30—O31	−30,5 (6)
C4a—N8—C8a—C12a	−43,4 (5)	C34—C33—O32—C30	−160,4 (8)
N8—C8a—C12a—N13	8,9 (5)	C39—C38—O37—C35	−163,9 (10)
C8a—C12a—N13—C3a	−48,3 (5)		

Le facteur de température isotrope des atomes d'hydrogène est égal à 1,1 fois celui de l'atome porteur. Collection des données: *PHIL* (Riche, 1981). Programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS*86 (Sheldrick, 1985). Programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELX*76 (Sheldrick, 1976). Les dessins ont été obtenus à l'aide de *R3M* (Riche, 1983), *ORTEP* (Johnson, 1965). Programme(s) pour la préparation du manuscrit: *ACTACIF* (Riche, 1992).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène et des distances C—C, C—N, N—N ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA1151). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Références

Aversa, M. C., Bonaccorsi, P., Giannetto, P. & Leigh, D. A. (1989). *J. Heterocycl. Chem.* **26**, 1619–1622.

Barltrop, J. A., Richards, C. G., Russel, D. M. & Ryback, G. (1959). *J. Chem. Soc.* pp. 1132–1142.

Chiaroni, A., Riche, C., Baouid, A., Benharref, A., Hasnaoui, A. & Lavergne, J.-P. (1995*a*). *Acta Cryst.* C. Sous presse.

Chiaroni, A., Riche, C., Baouid, A., Benharref, A., Hasnaoui, A. & Lavergne, J.-P. (1995*b*). *Acta Cryst.* C. Sous presse.
Hendrickson, J. B. (1961). *J. Am. Chem. Soc.* **20**, 4537–4547.
Huisgen, R. & Koch, H. J. (1955). *Ann. Chem.* **591**, 200–231.
Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
Mannschreck, A., Rissmann, G., Vögtle, F. & Wild, D. (1967). *Chem. Ber.* **100**, 335–346.
Riche, C. (1981). *PHIL. Program for Data Reduction for Philips PW*1100 *Diffractometer*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, Gif sur Yvette, France.
Riche, C. (1983). *R3M. Représentation et Manipulation de Modèles Moléculaires*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, Gif sur Yvette, France.
Riche, C. (1992). *ACTACIF*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, Gif sur Yvette, France.
Sharp, R. & Hamilton, C. S. (1946). *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 588–591.
Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. de Cambridge, Angleterre.
Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. de Göttingen, Allemagne.

Acta Cryst. (1995). C**51**, 1355–1356

Triethylammonium Isopropyl [(Aminosulfonyl)(difluoro)methyl]phosphonate

Norman C. Baenziger and Donald J. Burton

Department of Chemistry, University of Iowa, Iowa City, Iowa 52242, USA

Anil S. Modak

Ribozymes Pharmaceuticals, Boulder, Colorado 80301, USA

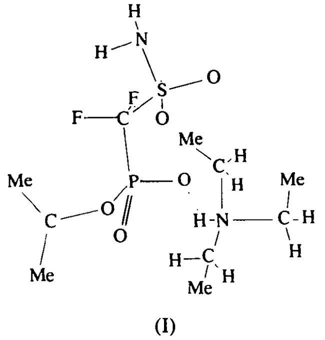
(*Received* 27 *July* 1993; *accepted* 28 *October* 1994)

Abstract

The title salt, $[(C_2H_5)_3NH]^+.C_4H_9F_2NO_5PS^-$, was the unexpected product in an attempted synthesis of $[(CH_3)_2CHO]_2P(O)CF_2SO_2NH_2$ from $[(CH_3)_2CHO]_2P(O)CF_2Br$ and hydroxylamine-*O*-sulfonic acid. Both the S and P atoms are surrounded tetrahedrally, with the O—S—O and O—P—O bond angles of 120.7 (2) and 121.4 (1)°, respectively, showing the greatest distortion from true tetrahedral geometry. The remaining bond distances and angles have typical values, with the bond distances to C(1), the fluorinated C atom, being slightly longer.

Comment

Single crystals of the title compound, (I), were obtained while attempting the reaction of $[(CH_3)_2CHO]_2P(O)CF_2Br$ and H_2NOSO_3H to prepare $[(CH_3)_2CHO]_2P(O)CF_2SO_2NH_2$. The spectroscopic data for the product are: ^{19}F NMR −111.0 p.p.m. (*d*, $J_{P,F}$ = 78 Hz); ^{31}P NMR −4.1 p.p.m. (*d*); ^{1}H NMR 1.44 (*d*, $J_{H,H}$ = 6.1 Hz), 4.9 (septet), 7.4 p.p.m. (*s*) (exchangeable); ^{13}C NMR 121.1 (*td*, J_{PC} = 178, J_{CF} = 302 Hz), 75.4 (*d*, J_{POC} = 6.42 Hz), 26.0 (*d*, J_{POCC} = 3.63 Hz), 48.5 (*s*), 10.7 p.p.m. (*s*) [Et_3NH^+].



(I)

The bond distances and angles in the title salt are close to expected values for this type of molecule (Allen, Kennard, Watson, Brammer, Orpen & Taylor, 1987). The S and P atoms are surrounded by four groups in slightly distorted tetrahedra. The O—S—O, O—P—O, and P—C(1)—S bond angles are 120.7 (2), 121.4 (1) and 117.3 (2)°, respectively, and show the largest distortions from tetrahedral geometry. The C(1)—P [1.865 (3) Å] and C(1)—S [1.832 (3) Å] bond distances are slightly longer than normal, as are the C—F distances [C(1)—F(1), C(1)—F(2) 1.370 (4) Å]. The shortened C—C distances in the cation are a likely consequence of the large thermal motion.

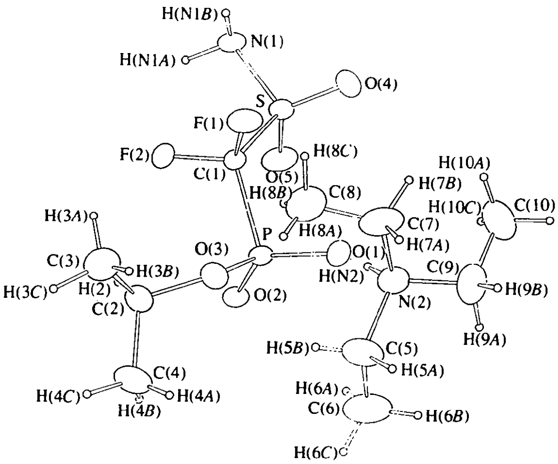


Fig. 1. A view of the hydrogen-bonded anion–cation pair in the title compound. Displacement ellipsoids are at the 25% probability level.

Experimental

Crystal data

$[(C_2H_5)_3NH]^+.$-
$C_4H_9F_2NO_5PS^-$

Mo $K\alpha$ radiation
λ = 0.71073 Å

Acta Crystallographica Section C
ISSN 0108-2701 ©1995