

C4a—C4b	1.523 (3)	C8c—C8d	1.512 (3)
C4b—C4c	1.520 (3)	C8c—C10	1.512 (3)
C4b—C8c	1.561 (3)	C8d—C8e	1.497 (3)
C4c—C5	1.386 (3)	C8d—C17	1.512 (3)
C4—C4a—C8e	120.7 (2)	C8d—C8c—C8b	63.79 (12)
C4—C4a—C4b	129.4 (2)	C10—C8c—C8b	123.2 (2)
C8e—C4a—C4b	109.7 (2)	C8d—C8c—C4b	104.61 (15)
C4c—C4b—C4a	105.1 (2)	C10—C8c—C4b	120.9 (2)
C4c—C4b—C8c	103.86 (15)	C8b—C8c—C4b	104.19 (15)
C4a—C4b—C8c	103.18 (15)	C8e—C8d—C8c	107.33 (15)
C5—C4c—C8a	120.1 (2)	C8c—C8d—C17	120.1 (2)
C5—C4c—C4b	129.6 (2)	C8c—C8d—C17	121.3 (2)
C8a—C4c—C4b	110.1 (2)	C8c—C8d—C8b	120.62 (15)
C8—C8a—C4c	121.2 (2)	C8c—C8d—C8b	58.19 (12)
C8—C8a—C8b	128.8 (2)	C17—C8d—C8b	114.08 (15)
C4c—C8a—C8b	109.9 (2)	C1—C8e—C4a	120.0 (2)
C9—C8b—C8a	118.1 (2)	C1—C8e—C8d	130.2 (2)
C9—C8b—C8c	123.9 (2)	C4a—C8e—C8d	109.4 (2)
C8a—C8b—C8c	107.8 (2)	N—C9—C8b	174.3 (2)
C9—C8b—C8d	115.1 (2)	O1—C10—C11	122.3 (2)
C8a—C8b—C8d	120.3 (2)	O1—C10—C8c	119.8 (2)
C8c—C8b—C8d	58.02 (12)	O2—C17—C18	122.2 (2)
C8d—C8c—C10	126.0 (2)	O2—C17—C8d	119.7 (2)

The structure was solved by direct methods. Full-matrix least-squares refinement was carried out by minimizing $w(F_o^2 - F_c^2)^2$. The non-H atoms were refined anisotropically to convergence. H atoms were refined using an appropriate riding model.

Data collection: XSCANS (Siemens, 1994). Cell refinement: XSCANS. Data reduction: SHELXTL-Plus (Sheldrick, 1995). Program(s) used to solve structure: SHELXS86 (Sheldrick, 1990). Program(s) used to refine structure: SHELXTL-Plus. Molecular graphics: SHELXTL-Plus. Software used to prepare material for publication: SHELXTL-Plus.

The authors thank the Council of Scientific and Industrial Research, Government of India (MM and MVG), NSF (CHE-9309690), Missouri Research Board, Center for Molecular Electronics and Department of Chemistry of the University of Missouri—St. Louis (NPR), and the Office of Basic Energy Sciences of the US Department of Energy (MVG, in part) for financial support of this work. This is document No. NDRL-3739 from the Radiation Laboratory and RRLT-PRU-52 from the Regional Research Laboratory, Trivandrum.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the IUCr (Reference: SZ1023). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

References

- Asokan, C. V., Kumar, S. A., Das, S., Rath, N. P. & George, M. V. (1991). *J. Org. Chem.* **56**, 5890–5893.
- Kumar, C. V., Murty, B. A. R. C., Lahiri, S., Chackacheri, E., Scaiano, J. C. & George, M. V. (1994). *J. Org. Chem.* **49**, 4923–4929.
- Kumar, S. A., Asokan, C. V., Das, S., Wilbur, J. A., Rath, N. P. & George, M. V. (1993). *J. Photochem. Photobiol. A*, **71**, 27–31.
- Murty, B. A. R. C., Pratapan, S., Kumar, C. V., Das, P. K. & George, M. V. (1995). *J. Org. Chem.* **50**, 2533–2538.
- Pratapan, S., Ashok, K., Cyr, D. R., Das, P. K. & George, M. V. (1987). *J. Org. Chem.* **52**, 5512–5517.
- Pratapan, S., Ashok, K., Gopidas, K. R., Rath, N. P., Das, P. K. & George, M. V. (1990). *J. Org. Chem.* **55**, 1304–1308.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1995). *SHELXTL-Plus*. Version 5.0. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Siemens (1994). *XSCANS. X-ray Single Crystal Analysis System*. Version 2.1. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Acta Cryst.* (1996). **C52**, 2802–2805

Bis(o-aminophénylammonium) Bis(o-phénylènediammonium) cyclo-Hexaphosphate Dihydrate

EL HASSANE SOUMHI ET TAHAR JOUINI

Département de Chimie, Faculté des Sciences, 1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisie. E-mail: jouini@stardent.cck.tn

(Reçu le 7 avril 1995, accepté le 15 mars 1996)

Abstract

The title compound, 2C₆H₉N₂·2C₆H₁₀N₃⁺·P₆O₁₈⁶⁻·2H₂O, contains P₆O₁₈⁶⁻ anions connected by hydrogen bonds to water molecules and organic cations to form layers. The centrosymmetric P₆O₁₈ groups are located around the inversion centres.

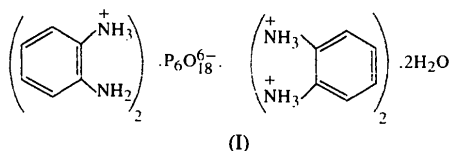
Commentaire

L'étude de l'interaction de l'acide cyclo-hexaphosphorique et d'un cation organique peut être considérée comme récente. Elle a été initiée en 1989 par la caractérisation du premier cyclo-hexaphosphate organique, [NH₃(CH₂)₂NH₃]₃P₆O₁₈·2H₂O (Durif & Averbuch-Pouchot, 1989). Depuis, quatre autres cyclo-hexaphosphates organiques ont été étudiés. Il s'agit de (HONH₃)₆P₆O₁₈·4H₂O (Durif & Averbuch-Pouchot, 1990), des deux composés (C₂H₅NH₃)₆P₆O₁₈·4H₂O et (N₂H₅)₂(N₂H₆)₂P₆O₁₈ (Averbuch-Pouchot & Durif, 1991a) et plus récemment de [NH₃(CH₂)₂NH₂(CH₂)₂-NH₃]₂P₆O₁₈·2H₂O (Gharbi, Jouini & Durif, 1995). Ces composés, tous à cations organiques aliphatiques, ont été préparés selon la méthode de Boullé (1938), sauf le dernier, par échange d'ions sur résine.

La structure renferme des couches organiques et inorganiques alternées. Les deux groupements organiques de l'unité asymétrique pointent dans la même direction et se connectent, par liaisons hydrogène de type N—H···O—P, à la couche inorganique vers laquelle ils sont orientés. Il en résulte que les anions P₆O₁₈⁶⁻ et les cations organiques qui leur sont liés forment des couches imbriquées, parallèles au plan *ac*. Chaque molécule d'eau est liée à deux anions P₆O₁₈⁶⁻ et à un groupement organique.

L'anion $P_6O_{18}^{6-}$ est centrosymétrique. Il est construit par trois tétraèdres PO_4 indépendants mettant chacun, deux de leurs atomes d'oxygène en commun. Si la géométrie locale de ces trois tétraèdres PO_4 reste similaire à ce qu'on observe pour les anions phosphoriques condensés, on doit cependant noter que les trois valeurs des angles P—P—P qui vont de 93,77 (2) à 118,41 (2)°, révèlent une distorsion de ce cycle P_6O_{18} . En effet, une analyse sur la géométrie des cycles de symétrie interne $\bar{1}$ (Averbuch-Pouchot & Durif, 1991*b*) montre que ces derniers peuvent atteindre des distorsions encore plus importantes, par exemple 93,48 (2) < P—P—P < 138,95 (2)° dans la structure de $(HONH_3)_6P_6O_{18} \cdot 4H_2O$ (Durif & Averbuch-Pouchot, 1990).

Le composé étudié, (I), renferme deux cations organiques qui diffèrent par une charge: l'*o*-aminophényl-ammonium(1+) ($1,2-NH_2C_6H_4NH_3^+$) et l'*o*-phénylènediammonium(2+) ($1,2-NH_3C_6H_4NH_3^{2+}$). Le premier renferme les deux atomes d'azote N12 et N22 et le second N11 et N21.



Tous les atomes d'hydrogène sont impliqués dans des liaisons H, sauf H2N22, sa position défavorable ne lui permettant pas. Ce phénomène est fréquemment observé dans les composés renfermant plusieurs groupements NH3 ou NH2 (Averbuch-Pouchot & Durif, 1993).

Les caractéristiques géométriques des cycles basiques restent similaires à celles observées pour la même base avec les anions phosphates $H_2PO_4^-$, $H_2P_2O_7^{2-}$ et $P_4O_{12}^{4-}$ (Soumhi & Jouini, 1995*a,b,c*). La seule différence

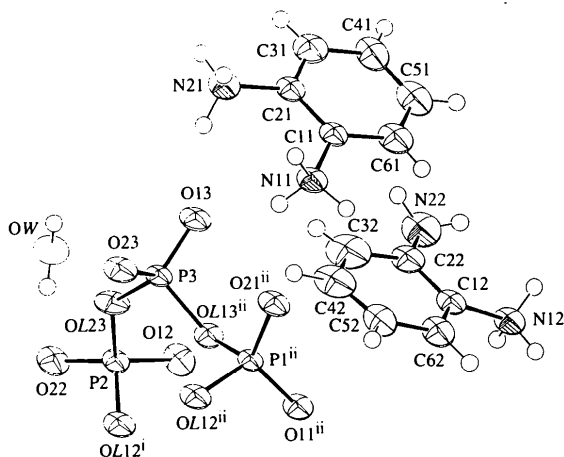


Fig. 1. Représentation de l'unité asymétrique [codes de symétrie: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $1+x, y, z$]. Les ellipsoïdes correspondent à 50% de probabilité sauf pour les atomes d'hydrogène ou les diamètres sont arbitraires.

relevée, concerne la valeur faible de la distance C22—N22 [1,388 (3) Å]. Elle est dû probablement à la non protonation de l'azote N22 dans cette structure.

L'examen des liaisons hydrogène montre que l'ensemble des distances $N(O) \cdots O$ varient entre 2,690 (3) et 3,110 (3) Å. En se basant sur le critère habituel des distances (Blessing, 1986; Brown, 1976), on peut mettre en évidence une seule liaison hydrogène forte $N11 \cdots O21$ [2,690 (3) Å]. Les onze autres étant faibles.

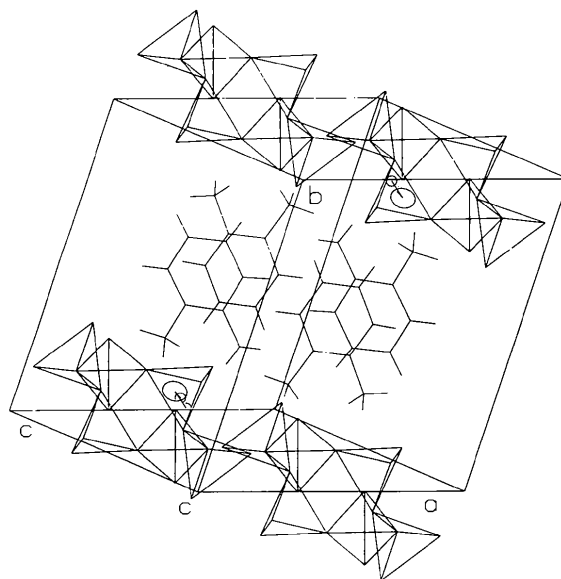
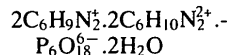


Fig. 2. Vue perspective de la maille.

Partie expérimentale

L'acide *cyclo*-hexaphosphorique est préparé par passage d'une solution concentrée de *cyclo*-hexaphosphate de lithium $Li_6P_6O_{18}$ (Schülke & Kayser, 1985) à travers une colonne de résine échangeuse d'ions de type Amberlite IR 120. Il est rapidement neutralisé par une solution d'*o*-phénylènediamine. Le mélange est ensuite filtré et abandonné à la température ambiante. Les cristaux obtenus sont des prismes incolores et stables à l'air.

Données cristallines



$M_r = 948,480$

Triclinique

$P\bar{1}$

$a = 9,8597 (8) \text{ \AA}$

$b = 11,522 (2) \text{ \AA}$

$c = 9,333 (1) \text{ \AA}$

$\alpha = 92,19 (1)^\circ$

$\beta = 115,180 (8)^\circ$

$\gamma = 75,94 (1)^\circ$

$V = 928,2 (2) \text{ \AA}^3$

$Z = 1$

$D_x = 1,6968 \text{ Mg m}^{-3}$

Mo $K\alpha$ radiation

$\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$

Paramètres de la maille à

l'aide de 23 réflexions

$\theta = 11-13^\circ$

$\mu = 0,374 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293 (2) \text{ K}$

Prisme

$0,28 \times 0,20 \times 0,15 \text{ mm}$

Incolore

Collection des données

Diffractomètre CAD-4

Balayage ω

Pas de correction

d'absorption

3466 réflexions mesurées

3259 réflexions

indépendantes

2882 réflexions observées

 $[I > 2\sigma(I)]$ $R_{\text{int}} = 0,0097$ $\theta_{\text{max}} = 24,97^\circ$ $h = -10 \rightarrow 11$ $k = 0 \rightarrow 11$ $l = -13 \rightarrow 13$

1 réflexion de référence

fréquence: 120 min

variation d'intensité:

0,17%

Affinement

Affinement à partir des F^2 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0295$ $wR(F^2) = 0,0806$ $S = 1,082$

3259 réflexions

347 paramètres

Tous les paramètres des

atomes d'hydrogène

affinés

 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0355P)^2$ $+ 0,7063P]$ où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,001$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,230 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,298 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Correction d'extinction:

SHELXL93 (Sheldrick,

1993)

Coefficient d'extinction:

0,006 (1)

Facteurs de diffusion des

International Tables for

Crystallography (1992,

Vol. C, Tables 4.2.6.8 and

6.1.1.4)

P2—O22	1,475 (2)	C21—C31	1,378 (3)
P2—OL23	1,614 (2)	C31—C41	1,384 (4)
P2—OL12'	1,618 (1)	C41—C51	1,374 (4)
P3—O23	1,481 (2)	C51—C61	1,381 (4)
P3—O13	1,482 (2)	C12—C62	1,375 (3)
P3—OL23	1,584 (2)	C12—C22	1,389 (3)
P3—OL13 ⁱⁱⁱ	1,612 (1)	C22—C32	1,394 (3)
P1...P3 ⁱⁱⁱ	2,918 (1)	C32—C42	1,375 (4)
P1...P2'	2,922 (1)	C42—C52	1,365 (4)
P2...P3	2,955 (1)	C52—C62	1,380 (3)
N11—C11	1,460 (3)		
O21—P1—O11	119,47 (9)	P3...P2...P1'	93,77 (2)
O21—P1—OL12	109,11 (9)	P2...P3...P1''	101,31 (2)
O11—P1—OL12	110,69 (8)	C61—C11—C21	120,3 (2)
O21—P1—OL13	109,81 (8)	C61—C11—N11	119,8 (2)
O11—P1—OL13	105,66 (8)	C21—C11—N11	119,9 (2)
OL12—P1—OL13	100,35 (8)	C31—C21—C11	119,4 (2)
O12—P2—O22	123,13 (9)	C31—C21—N21	119,9 (2)
O12—P2—OL23	110,25 (9)	C11—C21—N21	120,7 (2)
O22—P2—OL23	105,96 (9)	C21—C31—C41	120,2 (2)
O12—P2—OL12'	104,42 (8)	C51—C41—C31	120,1 (2)
O22—P2—OL12'	109,20 (9)	C41—C51—C61	119,9 (2)
OL23—P2—OL12'	101,93 (8)	C11—C61—C51	120,0 (2)
O23—P3—O13	118,26 (9)	C62—C12—C22	122,1 (2)
O23—P3—OL23	108,42 (9)	C62—C12—N12	119,1 (2)
O13—P3—OL23	110,76 (9)	C22—C12—N12	118,6 (2)
O23—P3—OL13 ⁱⁱⁱ	109,58 (8)	N22—C22—C12	121,5 (2)
O13—P3—OL13 ⁱⁱⁱ	107,75 (8)	N22—C22—C32	122,2 (2)
OL23—P3—OL13 ⁱⁱⁱ	100,62 (8)	C12—C22—C32	116,1 (2)
P1—OL12—P2'	131,19 (9)	C42—C32—C22	121,8 (3)
P1—OL13—P3 ⁱⁱⁱ	130,94 (9)	C52—C42—C32	120,7 (2)
P3—OL23—P2	135,06 (10)	C42—C52—C62	118,9 (2)
P2'...P1...P3 ⁱⁱⁱ	118,41 (2)	C12—C62—C52	120,1 (2)

Codes de symétrie: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $1+x, y, z$; (iii) $x-1, y, z$.Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (\AA^2)

	$U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$			
	x	y	z	U_{eq}
P1	-0,25872 (6)	0,04840 (4)	0,11462 (6)	0,0193 (1)
P2	0,26430 (6)	0,13669 (5)	0,10927 (6)	0,0222 (1)
P3	0,59394 (6)	0,03611 (5)	0,32460 (6)	0,0210 (1)
O11	-0,2970 (2)	0,1419 (1)	-0,0107 (2)	0,0263 (3)
O21	-0,1057 (2)	0,0236 (1)	0,2535 (2)	0,0296 (3)
O12	0,2812 (2)	0,2590 (1)	0,0979 (2)	0,0339 (4)
O22	0,1270 (2)	0,1114 (1)	0,1150 (2)	0,0322 (4)
O13	0,6536 (2)	0,1138 (1)	0,4553 (2)	0,0296 (3)
O23	0,6637 (2)	-0,0949 (1)	0,3544 (2)	0,0323 (4)
OL12	-0,2883 (2)	-0,0744 (1)	0,0394 (2)	0,0269 (3)
OL13	-0,3930 (2)	0,0851 (1)	0,1727 (2)	0,0252 (3)
OL23	0,4120 (2)	0,0586 (1)	0,2586 (2)	0,0304 (4)
OW	0,0905 (2)	0,2243 (2)	0,3748 (2)	0,0383 (4)
N11	0,9389 (2)	0,1699 (2)	0,5403 (2)	0,0273 (4)
N21	0,8377 (3)	0,1388 (2)	0,7782 (3)	0,0294 (4)
N12	0,3878 (2)	0,2684 (2)	0,8689 (2)	0,0283 (4)
N22	0,4931 (3)	0,2971 (2)	0,6385 (3)	0,0454 (6)
C11	0,9195 (2)	0,2674 (2)	0,6399 (2)	0,0244 (4)
C21	0,8694 (2)	0,2523 (2)	0,7543 (2)	0,0253 (4)
C31	0,8452 (3)	0,3467 (2)	0,8431 (3)	0,0374 (6)
C41	0,8689 (3)	0,4559 (2)	0,8167 (3)	0,0414 (6)
C51	0,9203 (3)	0,4700 (2)	0,7044 (3)	0,0414 (6)
C61	0,9468 (3)	0,3753 (2)	0,6165 (3)	0,0351 (5)
C12	0,3737 (2)	0,3877 (2)	0,8088 (2)	0,0251 (4)
C22	0,4334 (3)	0,3975 (2)	0,7005 (3)	0,0325 (5)
C32	0,4419 (4)	0,5121 (3)	0,6688 (4)	0,0517 (7)
C42	0,3832 (4)	0,6109 (2)	0,7316 (3)	0,0480 (7)
C52	0,3148 (3)	0,5997 (2)	0,8286 (3)	0,0415 (6)
C62	0,3133 (3)	0,4865 (2)	0,8703 (3)	0,0349 (5)

Tableau 2. Paramètres géométriques ($\text{\AA}, ^\circ$)

P1—O21	1,481 (2)	N21—C21	1,462 (3)
P1—O11	1,481 (1)	N12—C12	1,457 (3)
P1—OL12	1,590 (1)	N22—C22	1,388 (3)
P1—OL13	1,596 (1)	C11—C61	1,377 (3)
P2—O12	1,471 (2)	C11—C21	1,385 (3)

Tableau 3. Distances et liaisons hydrogène ($\text{\AA}, ^\circ$)

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
OW—H1OW...O23 ⁱ	0,85 (4)	1,98 (4)	2,794 (3)	161 (3)
OW—H2OW...O22	0,87 (4)	1,98 (4)	2,823 (2)	165 (3)
N11—H1N11...O21 ⁱ	0,96 (3)	1,75 (3)	2,690 (3)	166 (2)
N11—H2N11...O11 ⁱⁱⁱ	0,95 (3)	1,81 (3)	2,740 (3)	164 (2)
N11—H3N11...O13	0,88 (3)	1,98 (3)	2,812 (3)	155 (3)
N21—H1N21...O21 ⁱ	0,85 (3)	2,23 (3)	2,966 (3)	146 (2)
N21—H2N21...O11 ⁱⁱⁱ	0,96 (3)	1,85 (3)	2,801 (2)	170 (3)
N21—H3N21...O13	0,94 (4)	1,94 (4)	2,828 (3)	156 (3)
N12—H1N12...O23 ⁱ	0,90 (3)	1,95 (3)	2,806 (3)	157 (2)
N12—H2N12...O12 ⁱⁱ	0,98 (3)	1,81 (3)	2,770 (2)	169 (3)
N12—H3N12...O11 ⁱⁱⁱ	0,96 (3)	1,87 (3)	2,828 (3)	174 (3)
N22—H1N22...O23 ⁱ	0,81 (3)	2,31 (3)	3,110 (3)	168 (3)

Codes de symétrie: (i) $1-x, -y, 1-z$; (ii) $1+x, y, z$; (iii) $1+x, y, 1+z$; (iv) $x, y, 1+z$.

La largeur de balayage est $(0,59 + 0,55\text{tg}\theta)^\circ$. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. La structure a été résolue par les méthodes directes (SHELXS86; Sheldrick, 1990) puis affinée par la méthode des moindres carrés (SHELXL93; Sheldrick, 1993).

Collecte des données: CAD-4 (Enraf-Nonius, 1989). Affinement des paramètres de la maille: CAD-4. Réduction des données: MolEN (Fair, 1990). Programme(s) pour la solution de la structure: SHELXS86 (Sheldrick, 1990). Programme(s) pour l'affinement de la structure: SHELXL93 (Sheldrick, 1993). Graphisme moléculaire: ORTEPII (Johnson, 1976). Logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: SHELX93.

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène et des distances et angles des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: DU1132). 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

- Averbuch-Pouchot, M. T. & Durif, A. (1991a). *Acta Cryst.* C47, 1579–1583.
- Averbuch-Pouchot, M. T. & Durif, A. (1991b). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28, 9–22.
- Averbuch-Pouchot, M. T. & Durif, A. (1993). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 30, 943–951.
- Blessing, R. H. (1986). *Acta Cryst.* B42, 613–621.
- Boullé, A. (1938). *C. R. Acad. Sci.* 206, 517–519.
- Brown, I. D. (1976). *Acta Cryst.* A32, 24–31.
- Durif, A. & Averbuch-Pouchot, M. T. (1989). *Acta Cryst.* C45, 1884–1887.
- Durif, A. & Averbuch-Pouchot, M. T. (1990). *Acta Cryst.* C46, 2026–2028.
- Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Gharbi, A., Jouini, A. & Durif, A. (1995). *J. Solid State Chem.* 114, 42–51.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Schülke, U. & Kayser, R. (1985). *Z. Anorg. Chem.* 4, 549.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* A46, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Universität de Göttingen, Allemagne.
- Soumhi, E. H. & Jouini, T. (1995a) *Acta Cryst.* C51, 1883–1885.
- Soumhi, E. H. & Jouini, T. (1995b) *Acta Cryst.* C51, 1457–1459.
- Soumhi, E. H. & Jouini, T. (1995c) *Acta Cryst.* C51, 432–433.

Acta Cryst. (1996). C52, 2805–2806

(1*S*,5*R*,6*R*,8*R*,10*R*,12*R*)-5,8,15,15-Tetramethyl-6-phenyl-7,9-dioxo-3-thia-4-azatetracyclo[10.2.1.0^{1,10}.0^{4,8}]pentadecane 3,3-Dioxide

MICHAEL BOLTE AND CORDULA STRAHRINGER

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Strasse 11, 60439 Frankfurt/Main, Germany. E-mail: bolte@chemie.uni-frankfurt.de

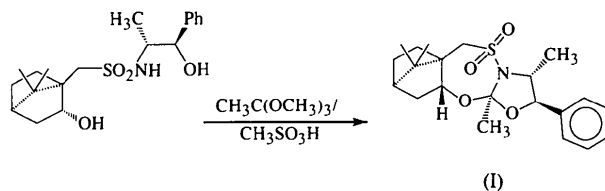
(Received 21 May 1996; accepted 2 July 1996)

Abstract

In the title compound, C₂₁H₂₉NO₄S, the seven-membered ring has a chair conformation and the oxazolidine ring has a twist conformation.

Comment

2-Alkyl-2-alkoxy-3-arenesulfonyl-1,3-oxazolidines exhibit high diastereofacial selectivity in their Lewis-acid-catalysed C—C-coupling reactions (Harder, Löhl, Bolte, Wagner & Hoppe, 1994). In an attempt at further improvement, the title compound, (I), a tetracyclic oxazolidine, was prepared.



The structure determination was carried out in order to determine the absolute configuration of the stereogenic centres. The seven-membered ring has a chair conformation [$q_2 = 0.6 \text{ \AA}$, $\varphi_2 = 157.2^\circ$, $q_3 = 0.6 \text{ \AA}$, $\varphi_3 = 349.3^\circ$ (Cremer & Pople, 1975)] with C1 forming the apex. The oxazolidine ring exhibits a twist conformation [$q_2 = 0.3 \text{ \AA}$, $\varphi_2 = 266.4^\circ$] with C6 and O7 deviating by 0.291 (5) and -0.199 (4) Å, respectively, from the plane of the remaining three atoms. The phenyl ring occupies an equatorial position forming an angle of $77.58(7)^\circ$ with the oxazolidine ring. The observation that the geometry about the N atom is nearly planar (the sum of the bond angles is 354.1°) is in agreement with the statistical investigation of Herbst-Irmer (1990) on arylsulfonyl-oxazolidines.

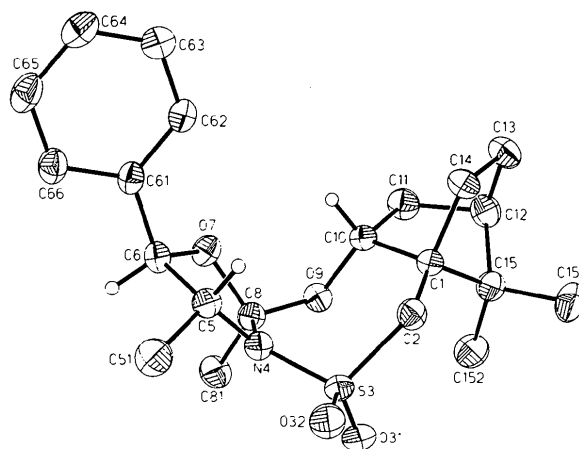


Fig. 1. Perspective view of the title compound with the atom numbering and displacement ellipsoids at the 30% probability level; only tertiary H atoms are shown.

Experimental

Stirring the amide *N*-(2-hydroxy-1-methyl-2-phenylethyl)(2-hydroxy-7,7-dimethylbicyclo[2.2.1]hept-1-yl)methanesulfonamide (see scheme above), derived from (1*S*)-10-camphorsulfonic acid and (1*R*,2*R*)-norpseudoephedrine, with excess trimethyl orthoacetate in the presence of methanesulfonic acid, afforded the diastereomerically homogenous title compound, (I), in 75% yield (Harder, 1995). Single crystals were obtained from an ether solution by diffusion of pentane.

Crystal data

C₂₁H₂₉NO₄S
 $M_r = 391.51$

Cu $K\alpha$ radiation
 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$