

Les listes des coordonnées des atomes, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des facteurs de structure et des distances et angles ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA1246). 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

- Blackman, S. W. & Baltzly, R. (1961). *J. Org. Chem.* **26**, 2750–2755.
 Enraf–Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Version 5.0. Enraf–Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
 Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 Matsumura, Y. & Tomita, T. (1994). *Tetrahedron Lett.* **35**, 3737–3740.
 Riche, C. (1983). *R3M. Représentation et Manipulation de Modèles Moléculaires*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
 Riche, C. (1989). *NONIUS. Logiciel de Réduction des Données Cristallographiques pour un Diffractomètre Nonius CAD-4*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
 Riche, C. (1992). *ACTACIF. Logiciel de Préparation des Fichiers CIF*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
 Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Université de Cambridge, Angleterre.
 Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Université de Göttingen, Allemagne.

Acta Cryst. (1997). **C53**, 461–463

(*N*-Hydroxy-2-méthylpyrrolidin-2-yl)-phosphonate de Diéthyle

STEPHANE BARBATI,^a DIDIER SIRI,^a PAUL TORDO^a ET JEAN-PIERRE REBOUL^b

^aUniversité de Provence, CNRS URA 1412, *Structure et Réactivité des espèces paramagnétiques, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille CEDEX 20, France*, and ^bGroupe d'Enseignement et de Recherche en Chimie Thérapeutique, Organique et Physique, Faculté de Pharmacie, 27 boulevard Jean-Moulin, 13385 Marseille CEDEX 5, France. E-mail: siri@srepir2.univ-mrs.fr

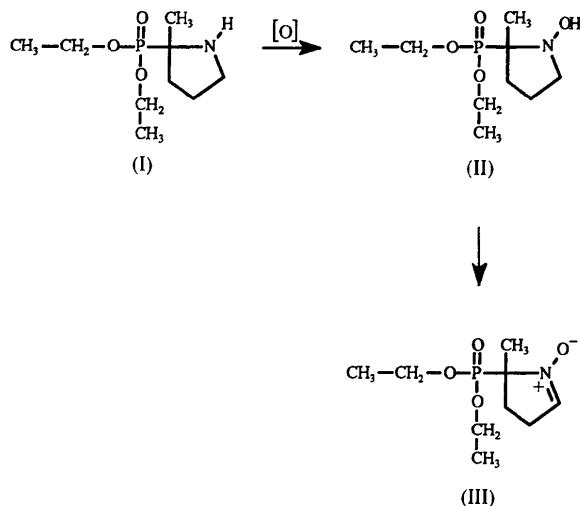
(Reçu le 22 mars 1996, accepté le 21 novembre 1996)

Abstract

Diethyl (*N*-hydroxy-2-méthylpyrrolidin-2-yl)phosphonate, C₉H₂₀NO₄P, (II), was isolated as colourless crystals during the oxidation of diethyl (2-méthylpyrrolidin-2-yl)phosphonate, (I), with dimethyldioxirane. Compound (II) is the first example of an *N*-hydroxypyrrrolidine ring bearing a β-phosphorus substituent. The crystal structure analysis reported here was undertaken in order to determine the hybridization state (*sp*³) of the N atom in its hydroxylamine form.

Commentaire

Dans de précédents articles (Roubaud, Le Moigne, Mercier & Tordo, 1994; Roubaud, Bliet, Lauricella, Vila, Siri & Tordo, 1997), la synthèse d'une nouvelle série de pyrrolidines β-phosphorées a été décrite. Ces composés sont d'importants précurseurs permettant l'accès aux acides aminophosphoniques correspondants (Subotkowski, Tyka & Mastalerz, 1980) ainsi qu'aux nitrones du type pyrroline *N*-oxyde. C'est ainsi que l'oxydation de (I) conduit à la nitrone (III) via l'hydroxylamine (II). L'utilisation de (III) dans des expériences de 'spin trapping' a montré que cette nitrone était un excellent piège des radicaux centrés sur l'oxygène aussi bien en milieu organique que dans les milieux biologiques (Fréjaville, Karoui, Tuccio, Le Moigne, Culcasi, Piétri, Lauricella & Tordo, 1995).



Divers oxydants ont été utilisés pour réaliser le passage (I) → (III) et l'utilisation d'un équivalent de dimethyldioxirane (Barbati, Clément, Fréjaville, Bouteiller & Tordo, 1997) a permis d'isoler le composé (II) sous forme de cristaux incolores alors que (I) et (III) sont obtenus sous forme d'huiles. (II) constitue le premier exemple comportant un groupement phosphonate en β de l'atome d'azote. La structure de l'hydroxylamine (II) fait l'objet de notre étude cristallographique. Elle permet de décrire la géométrie de l'atome d'azote et celle du groupement phosphonate afin d'appréhender des conformations privilégiées envisageables à l'état liquide.

La Fig. 1 est une vue de la molécule (II) avec la numérotation adoptée. Les atomes C1/C2/C3/N, P/O2/C6/C61, P/O3/C7/C71 et C1/P/O3/C7/C71/N ont permis de définir respectivement les plans moyens *A*, *B*, *C* et *D*. La valeur du déplacement maximum des atomes à leur plan moyen, respectivement de 0,026 (4) Å avec un $\chi^2 = 99,838$ pour *A*, de 0,111 (3) Å avec un $\chi^2 = 8939,478$ pour *B*, de 0,055 (3) Å avec un $\chi^2 = 1555,24$

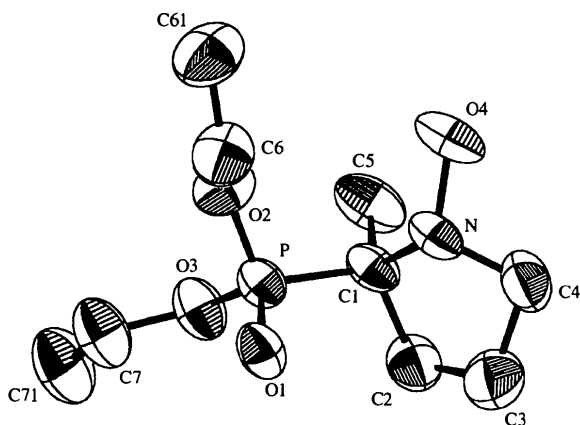


Fig. 1. Géométrie moléculaire du (*N*-hydroxy-2-méthylpyrrolidin-2-yl)phosphonate de diéthyle, (II), obtenue à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965). Les ellipsoïdes de vibration des atomes non hydrogène ont une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères de rayon arbitraire.

pour C et de 0,076 (3) Å avec un $\chi^2 = 1478,771$ pour D, traduit une planéité satisfaisante de A, B, C et D.

Il en ressort que le cycle pyrrolidinique se présente sous forme enveloppe; l'atome C4 se situant à 0,669 (4) Å du plan moyen A. Il en est de même pour trois molécules voisines (Tableau 2). Il est à noter que la forme enveloppe est la plus gauchie dans le composé (VI) étant donné le plus grand encombrement stérique autour du cycle pyrrolidinique.

L'atome d'azote est dans un état d'hybridation sp^3 ; la distance de l'atome N au plan défini par les trois atomes (C1, C4 et O4) est de 0,494 (3) Å pour une moyenne des angles autour de N de 109,2 (3)°.

L'atome de phosphore est sous forme tétraédrique avec un angle moyen autour de cet atome de 109,3° et une distance P=O de 1,467 (3) Å. Ces deux constats sont en excellent accord avec les trois molécules voisines citées dans le Tableau 2. Une projection de Newman selon l'axe P—C1 place les groupements fixés sur P et C1 en position décalée pour l'ensemble de ces quatre molécules.

La cohésion cristalline est essentiellement assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires du type O1...H—O4 de 2,705 (3) Å. Les autres contacts intermoléculaires sont du type van der Waals.

Partie expérimentale

Le composé (II) a été préparé par recristallisation dans le pentane. Des monocristaux incolores sous forme parallélepédique ont été obtenus.

Données cristallines

C₉H₂₀NO₄P
M_r = 237,24

Mo K α radiation
 $\lambda = 0,71069$ Å

Orthorhombique

$P2_12_12_1$

$a = 8,468$ (2) Å

$b = 9,778$ (3) Å

$c = 15,193$ (1) Å

$V = 1258$ (1) Å³

Z = 4

$D_x = 1,252$ Mg m⁻³

$D_m = 1,25$ (1) Mg m⁻³

D_m mesurée par flottaison

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

$\theta = 2-56^\circ$

$\mu = 0,22$ mm⁻¹

T = 293 K

Petit prisme

0,5 × 0,4 × 0,3 mm

Incolore

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius

CAD-4

Balayage θ

Pas de correction

d'absorption

4112 réflexions mesurées

2922 réflexions

indépendantes

1441 réflexions avec

$I > 3\sigma(I)$

$R_{int} = 0,02$

$\theta_{max} = 28^\circ$

$h = -10 \rightarrow 10$

$k = 0 \rightarrow 12$

$l = 0 \rightarrow 18$

3 réflexions de référence

fréquence: 120 min

variation d'intensité: 3%

Affinement

Affinement à partir des F

R = 0,033

wR = 0,032

S = 0,21

1133 réflexions

136 paramètres

Atomes H: placés

théoriquement

$w = 1/\sigma$

$(\Delta/\sigma)_{max} = 0,03$

$\Delta\rho_{max} = 0,2$ e Å⁻³

$\Delta\rho_{min} = -0,2$ e Å⁻³

Pas de correction

d'extinction

Facteurs de diffusion des

International Tables for

X-ray Crystallography

(Vol. IV)

Tableau 1. Paramètres géométriques (Å, °)

P—C1	1,803 (3)	C1—C5	1,533 (5)
N—C1	1,501 (4)	C2—C3	1,526 (6)
N—C4	1,453 (5)	O2—C6	1,438 (5)
P—O1	1,467 (3)	C3—C4	1,520 (6)
P—O2	1,563 (3)	O3—C7	1,446 (5)
P—O3	1,574 (3)	C6—C61	1,445 (6)
N—O4	1,433 (4)	C7—C71	1,428 (6)
C1—C2	1,549 (5)		
C1—P—O1	113,9 (2)	P—C1—C5	112,7 (2)
C1—P—O2	108,5 (2)	N—C1—C5	114,0 (3)
C1—P—O3	101,6 (1)	P—C1—N	104,7 (2)
C1—N—C4	107,0 (3)	C2—C1—C5	112,3 (3)
C1—N—O4	111,2 (2)	P—O2—C6	123,2 (3)
O1—P—O2	113,7 (2)	C1—C2—C3	105,5 (3)
O1—P—O3	115,2 (2)	P—O3—C7	121,5 (2)
O2—P—O3	102,7 (2)	C2—C3—C4	101,8 (3)
C4—N—O4	109,3 (3)	N—C4—C3	101,1 (3)
P—C1—C2	109,4 (2)	O2—C6—C61	109,8 (3)
N—C1—C2	103,0 (3)	O3—C7—C71	110,7 (3)
N—C1—P—O1	-60,0 (2)	O1—P—O3—C7	52,8 (2)
N—C1—P—O2	67,8 (2)	C1—N—C4—C3	-44,3 (2)
N—C1—P—O3	175,6 (2)	C1—C2—C3—C4	-29,2 (2)
P—C1—N—C4	139,9 (3)	O2—P—C1—C5	-56,7 (2)
P—C1—N—O4	-100,8 (2)	O2—P—O3—C7	-71,4 (2)
P—C1—C2—C3	-107,5 (3)	C2—C1—P—O2	177,6 (2)
N—C1—C2—C3	3,4 (2)	C2—C1—P—O3	-74,6 (2)
P—O2—C6—C61	164,7 (3)	C2—C1—N—C4	25,5 (2)
P—O3—C7—C71	-172,1 (3)	C2—C1—N—O4	144,8 (3)
N—C4—C3—C2	44,6 (2)	O3—P—C1—C5	51,1 (2)
O1—P—C1—C2	49,9 (2)	O3—P—O2—C6	148,2 (2)
O1—P—C1—C5	175,5 (3)	C3—C2—C1—C5	126,5 (3)

C1—P—O2—C6	−104,7 (2)	C3—C4—N—O4	−164,9 (3)
O1—P—O2—C6	23,1 (2)	C4—N—C1—C5	−96,4 (3)
C1—P—O3—C7	176,4 (2)	O4—N—C1—C5	22,9 (2)

Tableau 2. Valeurs comparatives de paramètres relatifs (\AA , $^\circ$) au cycle pyrrolidine et à l'atome de phosphore dans des composés voisins

	Paramètres relatifs au cycle pyrrolidine			Paramètres relatifs à l'atome P		
	Angle N	Plan χ^2 A	Distance C4/A	Angle moyen autour de P	Distance P/(C1,O2,O3)	Distance P=O
(III) ^a	107,0 (3)	99,838	0,669 (4)	109,3 (2)	0,673 (1)	1,467 (3)
(IV) ^b	107,4 (2)	0,279	0,569 (7)	109,2 (2)	0,680 (1)	1,456 (4)
(V) ^c	107,6 (2)	71,965	0,561 (4)	109,3 (2)	0,685 (1)	1,466 (4)
(VI) ^c	109,4 (3)	284,615	0,467 (5)	109,3 (3)	0,675 (1)	1,465 (4)

Notes: (a) (*N*-hydroxy-2-méthylpyrrolidin-2-yl)phosphonate de diéthyle (présent travail); (b) (2,5-diméthylpyrrolidin-2-yl)phosphonate d'isopropyle (Roubaud, 1996); (c) (2,5-diméthylpyrrolidin-2-yl)phosphonate de diéthyle, (V), et (5-isopropyl-2-méthylpyrrolidin-2-yl)phosphonate de diéthyle, (VI) (Le Moigne, 1996).

Collection des données: *CAD-4 Operations Manual* (Enraf-Nonius, 1977). Affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 Operations Manual*. Réduction des données: *SDP* (Frenz, 1978). Programme(s) pour la solution de la structure: *MULTAN80* (Main *et al.*, 1980). Graphisme moléculaire: *ORTEP* (Johnson, 1965). Logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *Word5,1a* sur Macintosh IIvx.

Les listes des coordonnées des atomes, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, facteurs de structure et des distances et angles ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA1234). 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

- Barbati, S., Clément, J. L., Fréjaville, C., Bouteiller, J. C. & Tordo, P. (1997). *J. Org. Chem.* Soumis.
- Enraf-Nonius (1977). *CAD-4 Operations Manual*. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Fréjaville, C., Karoui, H., Tuccio, B., Le Moigne, F., Culcasi, M., Piétri, S., Lauricella, R. & Tordo, P. (1995). *J. Med. Chem.* **38**, 258.
- Frenz, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4 SDP – a Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Solution. Computing in Crystallography*, edited by H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld & G. C. Bassi, pp. 64–71. Delft University Press.
- Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- 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*. Universités de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- Moigne, F. Le (1996). Communication privée.
- Roubaud, V. (1996). Communication privée.
- Roubaud, V., Bliet, C., Lauricella, R., Vila, D., Siri, F. & Tordo, P. (1997). *Phosphorus Sulfur Silicon*. Sous presse.
- Roubaud, V., Le Moigne, F., Mercier, A. & Tordo, P. (1994). *Phosphorus Sulfur Silicon*, **86**, 39–54.
- Subotkowski, W., Tyka, R. & Mastalerz, P. (1980). *Pol. J. Chem.* **54**, 503.

Acta Cryst. (1997). **C53**, 463–465

Bis(propane-1,3-diammonium) Diphosphate Tetrahydrate

MIRIEM CHARFI AND AMOR JOUINI

Laboratoire de Chimie du Solide, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Monastir, Université du Centre, 5000 Monastir, Tunisia

(Received 27 June 1996; accepted 16 December 1996)

Abstract

A new organic diphosphate compound, $2\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2^+ \cdot \text{P}_2\text{O}_7^{4-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, has a non-acidic anion and a mineral-like layered structure similar to the monophosphate, which has an acidic anion. Layers are formed through hydrogen bonding between the water molecules and cohesion between the layers is the result of a hydrogen-bonding network involving NH_3 groups and three aggregated water molecules. The $\text{OW}—\text{H} \cdots \text{O}$ -type hydrogen bonds are somewhat stronger than the $\text{N}—\text{H} \cdots \text{O}$ type.

Comment

As the central O atom of the diphosphate $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ group is located on the twofold axis of the monoclinic unit cell, this anion has a binary internal symmetry and so is composed of only one independent PO_4 tetrahedron. This uncommon type of internal symmetry has been observed for the diphosphate groups of $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Larbot, Norbert & Cot, 1979), $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Averbuch-Pouchot & Durif, 1992) and ethylene diammonium diphosphate, $\text{C}_4\text{H}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Kamoun, Jouini & Daoud, 1992). The anionic diphosphate $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ groups of the title hydrated oligophosphate, (I), are depicted in Fig. 1. They are interconnected by strong hydrogen bonds from the OW1 and OW2 atoms located on the twofold axis and form linear rows spreading along the *a* direction with a period of two $[\text{P}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ units. Two successive rows are linked by hydrogen bonds from the remaining water molecules (OW3), thus, the strong water molecule hydrogen-bonding network connects P_2O_7 groups into layers. These layers, comprising the $[\text{P}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_4]^{4n-}$ macroanion, lie parallel to the *ab* plane and are centred at $z = \frac{1}{4}$ and $\frac{3}{4}$ as represented in Fig. 2. They are connected into a three-dimensional network through hydrogen bonds between the NH_3 groups of the organic cation and some external O atoms of the phosphoric layers. Fig. 2, a projection along the *b* direction, clearly shows the side face of the organic layers sandwiched by the $[\text{P}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_4]^{4n-}$ macroanion, whereas Fig. 1 represents the two-dimensional macroanion layer, located at $z = \frac{1}{4}$, in projection along the *c* direction.