

Data collection

Enraf–Nonius CAD-4
diffractometer
 $\omega/2\theta$ scans
Absorption correction: none
4732 measured reflections
4732 independent reflections
2038 reflections with
 $I > 2\sigma(I)$

$\theta_{\max} = 29.95^\circ$
 $h = -10 \rightarrow 10$
 $k = 0 \rightarrow 16$
 $l = 0 \rightarrow 23$
3 standard reflections
frequency: 60 min
intensity variation: <3%

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.036$
 $wR(F^2) = 0.066$
 $S = 0.923$
4732 reflections
376 parameters
H atoms refined with fixed
values for $d = 1 \text{ \AA}$ and
 $U = 0.05 \text{ \AA}^2$

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0036P)^2]$
where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.002$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.09 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0.18 \text{ e \AA}^{-3}$
Extinction correction: none
Scattering factors from
*International Tables for
Crystallography* (Vol. C)

Table 1. Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$)

C7—N21	1.371 (3)	C19—N22	1.464 (2)
C8—O18	1.366 (2)	C19—C20	1.497 (3)
C11—N12	1.287 (3)	C19—C25	1.515 (3)
N12—O13	1.277 (2)	C20—N21	1.311 (3)
O18—C19	1.452 (2)		
C8—C7—N21	123.0 (2)	C8—O18—C19	118.6 (2)
C7—C8—O18	118.6 (2)	O18—C19—C20	108.8 (2)
O13—N12—C11	125.3 (2)	N22—C19—C25	104.0 (2)
O13—N12—C14	113.4 (2)	C20—N21—C7	117.3 (2)
C11—N12—C14	121.2 (2)		
C8—C9—C11—N12	168.6 (2)	C9—C11—N12—C14	-168.0 (2)
C9—C11—N12—O13	8.2 (3)		

Data collection: *CAD-4 Operations Manual* (Enraf–Nonius, 1977). Cell refinement: *CAD-4 Operations Manual*. Data reduction: *DATARED* (Pèpe, 1979). Program(s) used to solve structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1990). Program(s) used to refine structure: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993). Molecular graphics: *ORTEPII* (Johnson, 1976). Software used to prepare material for publication: *SHELXL93*.

We thank the Essilor Institute Paris St Maur (France) and Transition Inc., St Petersburg (USA), for financial support.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: BM1178). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Baillet, G., Giusti, G. & Guglielmetti, R. (1993). *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **70**, 157–161.
- Bertelson, R. C. (1971). In *Photochromism*, edited by G. H. Brown. New York: Wiley Interscience.
- Campredon, M., Guglielmetti, R., Luccioni-Houzé, B., Pèpe, G., Alberti, A. & Macciantelli, D. (1997). *Free Radical Res.* **26**, 529–536.
- Dess, D. B. & Martin, J. C. (1983). *J. Org. Chem.* **48**, 4155–4156.
- Enraf–Nonius (1977). *CAD-4 Operations Manual*. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.

Pèpe, G. (1979). *DATARED. Programs for X-ray Diffraction Data Reduction*. CRMC2–CNRS, Marseille, France.

Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.

Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.

Acta Cryst. (1998). **C54**, 825–827

(2,5-Diméthylpyrrolidin-2-yl)phosphonate de Diisopropyle

VALERIE ROUBAUD,^a DIDIER SIRI,^a PAUL TORDO,^a FATHIA HDII^b ET JEAN-PIERRE REBOUL^b

^aUniversité de Provence, Structure et Réactivité des Espèces Paramagnétiques, URA CNRS 1412, 13397 Marseille CEDEX 20, France, et ^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 4 février 1997, accepté le 4 juin 1997)

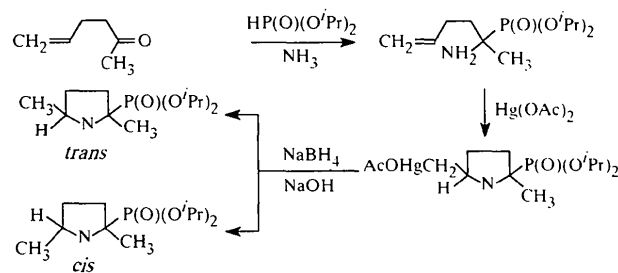
Abstract

The title compound, diisopropyl (2,5-dimethylpyrrolidin-2-yl)phosphonate, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{P}$, was isolated as colorless crystals during the synthesis of α -amino-alkenylphosphonates and their transformation to α -phosphorylated pyrrolidines *via* an aminomercuration–demercuration sequence. As the stereochemical selectivity of this type of reaction is difficult to predict because of its dependancy on experimental conditions, the crystal structure is reported here. X-ray analysis shows a *trans* stereochemistry of the two methyl groups.

Commentaire

La synthèse d'une série d' α -amino alkénylphosphonates et de leur transformation en pyrrolidines α -phosphorylées *via* une séquence aminomercuration–démercuration a déjà été décrite dans de précédents articles (Roubaud *et al.*, 1994, 1996; Fréjaville *et al.*, 1995). Elle est ici appliquée à la molécule (2,5-diméthylpyrrolidin-2-yl)phosphonate de diisopropyle, (I), selon le schéma. La dernière étape conduit à l'obtention de deux isomères géométriques *cis* et *trans*. La stéréosélectivité de ce type de réaction est difficile à prédire car elle dépend des conditions expérimentales. Cependant l'isomère *trans* (minoritaire) a pu être isolé par des recristallisations successives dans le *n*-pentane à 253 K. La structure de cet isomère a fait l'objet de notre étude cristallographique et a permis d'une part, de confirmer la position *trans* des

deux groupements méthyles fixés sur le cycle pyrrolidine et, d'autre part, la géométrie respective des atomes asymétriques ainsi que celle du groupement phosphonate, afin d'appréhender des conformations privilégiées envisageables à l'état liquide.



La Fig. 1 est une vue de la molécule avec la numérotation adoptée. Le cycle pyrrolidinique se présente sous forme enveloppe: l'atome C4 se situant à 0,569 (7) Å du plan moyen (C1–C3, N). Les groupements méthyles, C5 et C6, de part et d'autre du plan (C1–C4, N), à des distances respectives de 1,373 (6) et –0,301 (6) Å confirmant ainsi leur isomérisation *trans*. L'atome d'azote est dans un état d'hybridation *sp*³: la distance entre l'atome N et le plan défini par les trois atomes (C1, C4, HN) est de 0,424 (2) Å pour un angle moyen autour de N de 109,2 (2)°. Pour l'ensemble de quatre molécules voisines, à savoir, le (2,5-diméthylpyrrolidin-2-yl)phosphonate de diisopropyle, (I), le (2,5-diméthylpyrrolidin-2-yl)phosphonate de diéthyle, (II), le (5-isopropyl-2-méthylpyrrolidin-2-yl)phosphonate de diéthyle, (III) (Le Moigne, 1997), et le (*N*-hydroxy-2-méthylpyrrolidin-2-yl)phosphonate de diéthyle, (IV) (Barbati *et al.*, 1997), les atomes d'hydrogène [composés (I), (II) et (III)] ou groupement OH [composé (IV)] fixés sur l'atome d'azote conservent la même configuration spatiale à savoir en *trans* par rapport à l'atome de phosphore, ce qui place le doublet libre de l'atome d'azote en position *cis* par rapport à l'atome de phosphore. La cohésion cristalline est essentiellement assurée

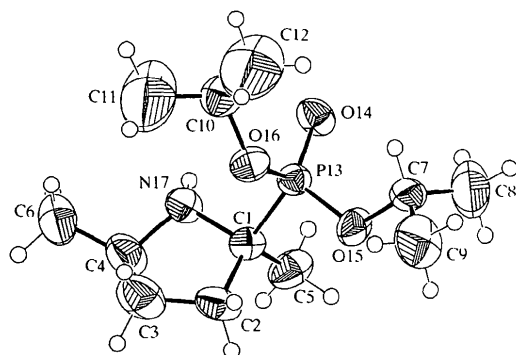


Fig. 1. Géométrie moléculaire du (2,5-diméthylpyrrolidin-2-yl)phosphonate de diisopropyle [(I); ORTEP; Johnson, 1965]. Les ellipsoïdes de vibration des atomes non hydrogène ont une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères de rayon arbitraire.

par des liaisons hydrogène intermoléculaires du type O1...H—N de 3,020 (6) Å. Les autres contacts intermoléculaires sont du type Van der Waals.

Partie expérimentale

Le composé a été préparé par recristallisation dans le *n*-pentane à 253 K. Des monocristaux incolores sous forme parallélépipédique ont été obtenus.

Données cristallines

C₁₂H₂₆NO₃P
M_r = 263,31
 Orthorhombique
Pbca
a = 10,098 (2) Å
b = 18,902 (4) Å
c = 16,710 (3) Å
V = 3189,5 (11) Å³
Z = 8
D_x = 1,097 Mg m⁻³
D_m = 1,10 (1) Mg m⁻³
D_m mesurée par flottaison

Mo K α radiation
 λ = 0,7107 Å
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
 θ = 2–28°
 μ = 0,171 mm⁻¹
T = 293 (2) K
 Petit prisme
 0,4 × 0,3 × 0,3 mm
 Incolore

Collection des données

Diffractomètre Nonius CAD-4
 Balayage θ
 Pas de correction d'absorption
 1901 réflexions mesurées
 1901 réflexions indépendantes

1151 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
 θ_{\max} = 28°
 $h = 0 \rightarrow 11$
 $k = 0 \rightarrow 21$
 $l = 0 \rightarrow 19$
 3 réflexions de référence
 fréquence: 60 min
 variation d'intensité: néant

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,045$
 $wR(F^2) = 0,090$
 $S = 1,082$
 1901 réflexions
 154 paramètres
 H atomes non raffinés
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,028P)^2]$
 où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,085$
 $\Delta\rho_{\max} = 0,24 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0,24 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 Pas de correction d'extinction
 Facteurs de diffusion des *International Tables for Crystallography*: (Vol. C)

Tableau 1. Paramètres géométriques (Å, °)

C1–N17	1,492 (4)	C7–C8	1,466 (5)
C1–C5	1,498 (4)	C7–C9	1,499 (5)
C1–C2	1,554 (4)	C10–C12	1,390 (6)
C1–P13	1,813 (3)	C10–C11	1,407 (6)
C2–C3	1,491 (5)	C10–O16	1,443 (4)
C3–C4	1,472 (5)	P13–O14	1,458 (2)
C4–N17	1,450 (4)	P13–O16	1,567 (2)
C4–C6	1,481 (5)	P13–O15	1,582 (2)
C7–O15	1,443 (4)		
N17–C1–C5	113,7 (3)	C8–C7–C9	111,4 (4)
N17–C1–C2	102,9 (3)	C12–C10–C11	115,6 (5)
C5–C1–C2	113,0 (3)	C12–C10–O16	110,7 (4)
N17–C1–P13	104,4 (2)	C11–C10–O16	112,3 (4)
C5–C1–P13	110,9 (2)	O14–P13–O16	113,12 (14)
C2–C1–P13	111,4 (2)	O14–P13–O15	115,60 (13)
C3–C2–C1	105,6 (3)	O16–P13–O15	103,31 (13)

C4—C3—C2	106.4 (3)	O14—P13—C1	114.92 (14)
N17—C4—C3	103.3 (3)	O16—P13—C1	107.66 (15)
N17—C4—C6	112.6 (3)	O15—P13—C1	100.88 (14)
C3—C4—C6	119.0 (4)	C7—O15—P13	119.3 (2)
O15—C7—C8	109.5 (4)	C10—O16—P13	123.4 (2)
O15—C7—C9	106.2 (3)	C4—N17—C1	107.9 (3)

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: *SHELXS86* (Sheldrick, 1990). Programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993). Graphisme moléculaire: *ORTEP* (Johnson, 1965). Logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: Word5,1a sur Macintosh IIvx.

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: PA1253). Les processus d'accès à ces archives est donné au dos de la couverture.

Références

- Barbati, S., Siri, D., Tordo, P. & Reboul, J.-P. (1997). *Acta Cryst.* **C53**, 461–463.
- 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*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Le Moigne, F. (1997). Communication privée.
- Roubaud, V., Bliék, C., Lauricella, R., Vila, F., Siri, D. & Tordo, P. (1996). *Phosphorus Sulfur Silicon*, **112**, 143–153.
- Roubaud, V., Le Moigne, F., Mercier, A. & Tordo, P. (1994). *Phosphorus Sulfur Silicon*, **86**, 39–54.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Université de Göttingen, Allemagne.

Acta Cryst. (1998). **C54**, 827–829

N-[2-(*N'*-Hydroxy-*N*-oxidodiaziniumyl)-3-methylbutyl]octanamide

RAKWOO CHANG AND WHANCHUL SHIN

Department of Chemistry and Center for Molecular Catalysis, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea. E-mail: nswcshin@plaza.snu.ac.kr

(Received 24 July 1997; accepted 12 January 1998)

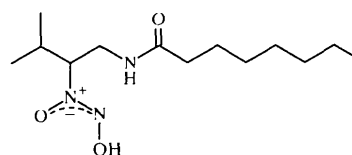
Abstract

The title compound, C₁₃H₂₇N₃O₃, exists in the *N'*-hydroxy-*N*-oxidodiaziniumyl [*R*—N(O)=N—OH] form

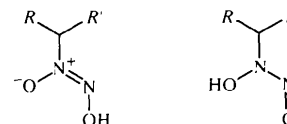
instead of the tautomeric *N*-hydroxy-*N'*-nitrosoamino [*R*—N(OH)—N=O] form. Variation of the bond distances and good planarity indicate that resonance takes place in the [N₂O₂]H moiety. The molecule assumes an overall elongated conformation. Two centrosymmetrically-related molecules form a dimer *via* two three-centered N1—H···O2/O3 hydrogen bonds. Crystal packing consists of alternating hydrophilic and hydrophobic layers.

Comment

Compounds containing the NO group, such as the *N*-nitroso compounds, have been studied extensively due to their various physiological effects (Scanlan & Tannenbaum, 1981). Compounds of the R₂N[N₂O₂][−] anion are of current interest as pharmacological probes due to their ability to regenerate nitric oxide (NO), which is known as a multifaceted bioregulatory agent (Saavedra *et al.*, 1992). However, compounds of the R[N₂O₂]H type have rarely been studied. Alanosine, which shows antibiotic and anticancer activities, is one of the few examples to have been isolated from microorganisms (Murthy *et al.*, 1966). X-ray analysis of L-alanosine showed that, unlike the previously proposed structure, the H atom of the [N₂O₂]H moiety is bonded to the terminal O atom instead of the penultimate one (Jalal *et al.*, 1986). The title compound, (I), with an [N₂O₂]H moiety, shows weak herbicidal activity and the present X-ray analysis has been performed to establish its structure.



(I)



(II)

(III)

An ORTEPII drawing (Johnson, 1976) of the title molecule with the atomic numbering scheme is presented in Fig. 1. The molecule exists in the *N'*-hydroxy-*N*-oxidodiaziniumyl form, (II), instead of its tautomeric *N*-hydroxy-*N*-nitrosoamino form, (III), as found in L-alanosine. The N2—N3 distance of 1.271 (4) Å is slightly longer than the average value for a double bond [1.24 (1) Å]. The N2—O2 distance of 1.265 (3) Å is shorter than the N3—O2 distance of 1.369 (4) Å, showing that the N2—O2 bond possesses considerable double-bond character. These bond distances imply that the correct structure is (I), with resonance in the