

Triphénylméthane

PAR C. RICHE ET C. PASCARD-BILLY

Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette, France

(Reçu le 4 mars 1974, accepté le 12 mars 1974)

Abstract. C₁₉H₁₆, orthorhombic, *P*2₁2₁2₁, *a* = 25·597 (9), *b* = 14·805 (6), *c* = 7·528 (4) Å, *Z* = 8, F.W. 244·3, *V* = 2853 Å³, λ = Cu Kα. The final *R* value is 0·085 with 1576 observed reflexions.

Introduction. Le problème avait été abordé une première fois en 1963 afin de préciser les déformations des angles de valence du carbone central. Mais dans cette structure non-centrosymétrique, sans atome lourd et avec 38 atomes dans l'unité asymétrique, seuls des résultats fragmentaires avaient pu être obtenus (Pas-

card-Billy, 1963). La détermination de cette structure a été reprise par les méthodes directes dans le but d'éprouver les possibilités de la fonction des phases (Riche, 1970) dans le cas d'une structure constituée par un grand nombre d'atomes légers.

Partie expérimentale. Les paramètres de la maille ont été déterminés à l'aide de clichés de Weissenberg avec étalonnage par fil d'aluminium. Les réflexions des strates *hk0* à *hk7* ont été enregistrées par la méthode des films superposés sur un goniomètre de Weissen-

Tableau 1. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique (× 10⁴)

$$T = \exp \left(- \sum_{ij} \beta_{ij} h_i h_j \right).$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	4373 (2)	2718 (3)	8744 (0)	14 (1)	44 (3)	157 (13)	-2 (1)	17 (3)	-32 (6)
C(2)	4722 (2)	3307 (3)	7605 (9)	15 (1)	35 (2)	165 (13)	-2 (1)	-1 (4)	-11 (6)
C(3)	5255 (2)	3184 (3)	7504 (10)	20 (1)	36 (3)	169 (13)	0 (1)	15 (4)	7 (6)
C(4)	5553 (2)	3735 (4)	6397 (9)	17 (1)	64 (4)	199 (17)	-4 (2)	2 (4)	8 (8)
C(5)	5331 (3)	4392 (4)	5372 (10)	24 (1)	55 (3)	213 (17)	-12 (2)	7 (4)	7 (8)
C(6)	4794 (3)	4525 (4)	5491 (10)	25 (1)	44 (3)	265 (19)	-6 (2)	-20 (5)	28 (8)
C(7)	4505 (2)	3980 (4)	6597 (10)	16 (1)	33 (2)	235 (16)	2 (1)	-8 (4)	-4 (6)
C(8)	4690 (2)	2135 (4)	10084 (9)	17 (1)	54 (3)	133 (15)	-4 (2)	3 (3)	6 (7)
C(9)	4866 (3)	2502 (5)	11652 (10)	25 (1)	85 (5)	144 (17)	-10 (2)	11 (4)	-22 (9)
C(10)	5180 (3)	2027 (7)	12811 (11)	26 (2)	139 (7)	115 (16)	-23 (3)	-11 (5)	2 (10)
C(11)	5310 (3)	1137 (6)	12433 (13)	25 (2)	108 (6)	216 (20)	-13 (3)	-22 (5)	75 (11)
C(12)	5125 (3)	757 (5)	10908 (12)	27 (2)	73 (4)	297 (22)	1 (2)	-24 (6)	48 (9)
C(13)	4813 (2)	1239 (4)	9720 (9)	23 (1)	52 (3)	200 (17)	-3 (2)	-9 (4)	18 (7)
C(14)	3986 (2)	2160 (3)	7720 (9)	15 (1)	33 (2)	209 (15)	2 (1)	2 (4)	16 (6)
C(15)	3499 (2)	1958 (4)	8403 (11)	17 (1)	73 (4)	265 (20)	2 (2)	5 (4)	58 (8)
C(16)	3152 (3)	1403 (6)	7488 (18)	18 (1)	98 (6)	442 (30)	-14 (2)	-20 (6)	109 (14)
C(17)	3297 (4)	1056 (5)	5879 (16)	28 (2)	74 (5)	342 (25)	-14 (2)	-49 (7)	55 (11)
C(18)	3770 (3)	1266 (4)	5194 (12)	33 (2)	52 (3)	290 (21)	-2 (2)	-27 (6)	2 (9)
C(19)	4108 (2)	1806 (4)	6055 (10)	18 (1)	60 (3)	210 (16)	-7 (2)	-6 (4)	-23 (7)
C(20)	2347 (2)	2742 (4)	3811 (10)	14 (1)	52 (3)	195 (15)	2 (2)	-12 (4)	4 (7)
C(21)	2049 (2)	2024 (4)	2722 (10)	17 (1)	42 (3)	203 (16)	-1 (1)	-5 (4)	3 (7)
C(22)	1513 (2)	2045 (4)	2498 (12)	17 (1)	44 (3)	246 (18)	1 (1)	-9 (4)	-16 (8)
C(23)	1261 (2)	1416 (4)	1472 (11)	17 (1)	62 (3)	274 (20)	-10 (2)	-3 (4)	-39 (8)
C(24)	1546 (3)	756 (4)	637 (11)	23 (1)	48 (3)	262 (20)	-12 (2)	15 (5)	-26 (7)
C(25)	2070 (3)	715 (4)	848 (12)	29 (2)	48 (3)	243 (19)	-1 (2)	25 (5)	-23 (8)
C(26)	2327 (2)	1338 (4)	1873 (11)	19 (1)	55 (3)	236 (19)	9 (2)	14 (4)	15 (8)
C(27)	1984 (2)	3251 (4)	5042 (10)	16 (1)	61 (4)	179 (16)	-8 (2)	-10 (4)	-2 (7)
C(28)	1815 (3)	2861 (5)	6616 (10)	23 (1)	92 (5)	133 (16)	-10 (2)	-7 (4)	-9 (9)
C(29)	1455 (4)	3273 (7)	7729 (13)	32 (2)	111 (7)	172 (19)	-29 (3)	2 (6)	-9 (11)
C(30)	1268 (3)	4109 (8)	7291 (14)	28 (2)	112 (7)	231 (22)	-23 (3)	26 (6)	-75 (12)
C(31)	1431 (3)	4521 (5)	5793 (14)	23 (1)	75 (5)	355 (26)	-6 (2)	11 (5)	-48 (11)
C(32)	1788 (3)	4107 (5)	4640 (10)	21 (1)	68 (4)	210 (18)	-6 (2)	19 (5)	-9 (8)
C(33)	2676 (2)	3340 (4)	2600 (10)	12 (1)	52 (3)	207 (17)	-1 (1)	-3 (4)	-9 (7)
C(34)	2488 (2)	3654 (4)	1016 (11)	17 (1)	68 (4)	256 (20)	-4 (2)	-4 (4)	18 (8)
C(35)	2788 (3)	4214 (4)	-47 (11)	28 (2)	59 (4)	257 (20)	-5 (2)	25 (5)	27 (9)
C(36)	3283 (3)	4448 (5)	516 (15)	24 (2)	62 (4)	391 (29)	-16 (2)	46 (6)	-58 (10)
C(37)	3487 (3)	4102 (6)	1971 (14)	18 (1)	84 (5)	318 (26)	-10 (2)	19 (5)	-67 (11)
C(38)	3184 (2)	3560 (4)	3113 (10)	15 (1)	71 (4)	258 (20)	1 (2)	-1 (4)	-79 (8)

berg. Les intensités ont été mesurées avec un microdensitomètre manuel et corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation, de Phillips (1954) et du dédoublement $K\alpha_1\alpha_2$.

Cette structure a été résolue (Riche, 1972; Riche & Pascard-Billy, 1972) en appliquant la fonction des phases (Riche, 1970, 1973) à la détermination de la valeur numérique des symboles de la méthode d'addition symbolique (Karle & Karle, 1966).

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique ont été affinés par la méthode des moindres carrés en utilisant deux grands blocs constitués chacun par les paramètres d'une des deux molécules de l'unité asymétrique. Les atomes d'hydrogène, aisément localisés sur une série différence, ont été

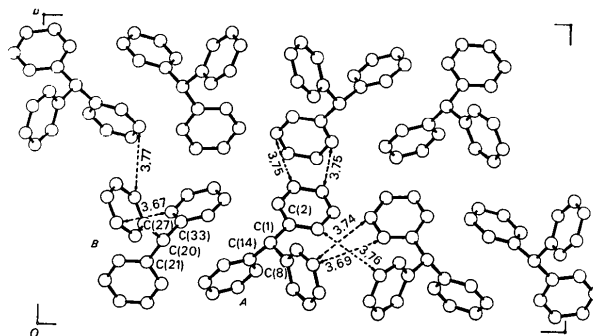


Fig. 1. Projection $xy0$.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°)

C(1)—C(2)	1,514 (7)	C(20)—C(21)	1,542 (9)
C(1)—C(8)	1,556 (7)	C(20)—C(27)	1,512 (9)
C(1)—C(14)	1,503 (7)	C(20)—C(33)	1,526 (9)
C(2)—C(3)	1,378 (8)	C(21)—C(22)	1,383 (8)
C(2)—C(7)	1,370 (9)	C(21)—C(26)	1,395 (9)
C(3)—C(4)	1,394 (9)	C(22)—C(23)	1,372 (10)
C(4)—C(5)	1,366 (9)	C(23)—C(24)	1,371 (9)
C(5)—C(6)	1,390 (9)	C(24)—C(25)	1,352 (10)
C(6)—C(7)	1,375 (9)	C(25)—C(26)	1,371 (10)
C(8)—C(9)	1,375 (10)	C(27)—C(28)	1,387 (10)
C(8)—C(13)	1,390 (8)	C(27)—C(32)	1,396 (9)
C(9)—C(10)	1,379 (11)	C(28)—C(29)	1,387 (12)
C(10)—C(11)	1,388 (14)	C(29)—C(30)	1,368 (15)
C(11)—C(12)	1,364 (13)	C(30)—C(31)	1,348 (14)
C(12)—C(13)	1,396 (10)	C(31)—C(32)	1,402 (11)
C(14)—C(15)	1,380 (8)	C(33)—C(34)	1,367 (11)
C(14)—C(19)	1,394 (9)	C(33)—C(38)	1,394 (8)
C(15)—C(16)	1,394 (12)	C(34)—C(35)	1,384 (10)
C(16)—C(17)	1,367 (17)	C(35)—C(36)	1,380 (11)
C(17)—C(18)	1,353 (13)	C(36)—C(37)	1,317 (14)
C(18)—C(19)	1,344 (10)	C(37)—C(38)	1,409 (11)
C(2)—C(1)—C(8)	112,3 (4)	C(21)—C(20)—C(27)	111,5 (5)
C(2)—C(1)—C(14)	114,5 (4)	C(21)—C(20)—C(33)	110,8 (5)
C(8)—C(1)—C(14)	111,8 (4)	C(27)—C(20)—C(33)	114,6 (5)
C(1)—C(2)—C(3)	122,6 (5)	C(20)—C(21)—C(22)	122,6 (6)
C(1)—C(2)—C(7)	119,6 (5)	C(20)—C(21)—C(26)	119,6 (6)
C(3)—C(2)—C(7)	117,8 (5)	C(22)—C(21)—C(26)	117,8 (6)
C(2)—C(3)—C(4)	119,8 (6)	C(21)—C(22)—C(23)	121,4 (6)
C(3)—C(4)—C(5)	121,8 (6)	C(22)—C(23)—C(24)	119,4 (6)
C(4)—C(5)—C(6)	118,4 (6)	C(23)—C(24)—C(25)	120,4 (7)
C(5)—C(6)—C(7)	119,1 (6)	C(24)—C(25)—C(26)	120,8 (7)
C(2)—C(7)—C(6)	123,0 (6)	C(21)—C(26)—C(25)	120,2 (6)
C(1)—C(8)—C(9)	120,5 (5)	C(20)—C(27)—C(28)	120,5 (6)
C(1)—C(8)—C(13)	121,3 (5)	C(20)—C(27)—C(32)	122,7 (7)
C(9)—C(8)—C(13)	118,2 (6)	C(28)—C(27)—C(32)	116,8 (6)
C(8)—C(9)—C(10)	122,1 (7)	C(27)—C(28)—C(29)	122,7 (7)
C(9)—C(10)—C(11)	119,6 (8)	C(28)—C(29)—C(30)	119,0 (9)
C(10)—C(11)—C(12)	118,8 (8)	C(29)—C(30)—C(31)	120,2 (9)
C(11)—C(12)—C(13)	121,8 (7)	C(30)—C(31)—C(32)	121,4 (8)
C(8)—C(13)—C(12)	119,4 (6)	C(27)—C(32)—C(31)	119,8 (7)
C(1)—C(14)—C(15)	121,5 (5)	C(20)—C(33)—C(34)	121,6 (6)
C(1)—C(14)—C(19)	121,3 (5)	C(20)—C(33)—C(38)	119,1 (6)
C(15)—C(14)—C(19)	117,1 (5)	C(34)—C(33)—C(38)	119,3 (6)
C(14)—C(15)—C(16)	121,2 (7)	C(33)—C(34)—C(35)	120,9 (6)
C(15)—C(16)—C(17)	119,1 (9)	C(34)—C(35)—C(36)	118,8 (7)
C(16)—C(17)—C(18)	119,6 (9)	C(35)—C(36)—C(37)	121,4 (8)
C(17)—C(18)—C(19)	122,0 (8)	C(36)—C(37)—C(38)	120,7 (8)
C(14)—C(19)—C(18)	120,8 (6)	C(33)—C(38)—C(37)	118,5 (6)

maintenus au cours de l'affinement à une distance de 1,00 Å du carbone porteur. Un facteur d'agitation thermique isotrope égal à celui de cet atome de carbone leur a été attribué. Une erreur quadratique moyenne σ_h , dont le calcul est basé sur l'erreur de mesure et sur la valeur des rapports entre films superposés, a été utilisée pour pondérer chacune des réflexions avec $w_h = 1/\sigma_h^2$. Les facteurs de diffusion atomique employés sont ceux de Doyle & Turner (1968) pour l'atome de carbone et ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour l'atome d'hydrogène. En fin d'affinement, le facteur R conventionnel était de 0,085 pour 1576 réflexions observées* et de 0,11 avec les 2271 réflexions mesurées.

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température sont rassemblés dans le Tableau 1.

Discussion. Les distances interatomiques et les angles de valence sont donnés dans le Tableau 2.

Par suite de l'encombrement stérique, les angles de valence du carbone central pour lesquels la valeur moyenne est 112,6° s'écartent de la valeur théorique (109,5°). Les valeurs moyennes des longueurs de liaisons et des angles de valence des six phényles sont respectivement de 1,38 Å et de 119,9°; les écarts-type calculés à partir des 36 observations sont de 0,018 Å et de 1,5°.

Les pales des hélices des deux molécules de l'unité asymétrique sont inclinées de façon différente: 53°, 34° et 30° pour la molécule *A*, 47°, 38° et 21° pour la molécule *B*. Ces deux molécules occupent dans la maille une position relative remarquable. Elles se déduisent l'une de l'autre par un axe hélicoïdal d'ordre deux qui serait situé à $x=0,33$ et $y=0,27$.

La cohésion cristalline est assurée par des liaisons de van der Waals dont les plus courtes ont été indiquées sur la Fig. 1.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30413: 12 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Références

- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 390–397.
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1966). *Acta Cryst.* 20, 555–559.
 PASCARD-BILLY, C. (1963). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 257, 3893–3894.
 PHILLIPS, D. C. (1954). *Acta Cryst.* 7, 746–751.
 RICHE, C. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 271, 396–398.
 RICHE, C. (1972). Thèse de Doctorat-ès-Sciences Physique, Univ. de Paris XI. A.O. du CNRS 6513.
 RICHE, C. (1973). *Acta Cryst.* A29, 133–137.
 RICHE, C. & PASCARD-BILLY, C. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 274, 846–848.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.

Acta Cryst. (1974). B30, 1876

2-Phenyl-1,3,2-benzodioxaborol

VON F. ZETTLER,* H. D. HAUSEN UND H. HESS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 13. November 1973; angenommen am 26. Januar 1974)

Abstract. $C_{12}H_9BO_2$, orthorhombic, *Pnma*, $a = 16,81(4)$, $b = 11,36(2)$, $c = 5,39(1)$ Å, $M = 196,01$, $Z = 4$, $D_{exp} = 1,26$, $D_x = 1,264$ g cm $^{-3}$. The molecules are nearly planar with a crystallographic mirror plane through the B, C(4) and C(7) atoms. The principal atomic distances are: B–O 1,394, C–O 1,395, and B–C(4) 1,537 Å.

Einleitung. Die Verbindung wurde nach Dewar, Kubba & Pettit (1958) aus Phenylbordichlorid und Brenzkatechin dargestellt. Umkristallisation aus Benzol ergab farblose Kristallblättchen, die in Glaskapillaren eingeschmolzen wurden. Die Abmessungen des verwendeten Kristalls betragen $0,2 \times 0,05 \times 0,8$ mm. Zur Ermittlung der Kristalldaten dienten Dreh-, Präzessions- und mit KCl geeichte Weissenbergaufnahmen. Die Reflexintensitäten wurden durch Photometrieren von integrierten Weissenbergaufnahmen (Cu $K\alpha$, Ni-Filter, Mehrfachfilm) der reziproken Gitterebenen $hk0$ – $hk4$ gewonnen. Sie wurden in der üblichen Weise in F_o -Werte umgerechnet, wobei auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden konnte. Die Zahl der gemessenen unabhängigen Reflexe betrug 649; 127 weitere, wegen zu geringer Intensität nicht beobachtete Reflexe wurden mit $F_o = \frac{1}{2}F_{min}$ berücksichtigt. Die systematischen Auslöschungen auf $0kl$ ($k+l=2n+1$) und $hk0$ ($h=2n+1$) liessen die Raumgruppen *Pn*2 $_1$ *a* (konventionelle Aufstellung *Pna*2 $_1$) und *Pnma* zu. Die statistische Intensitätsverteilung deutete auf die zentrosymmetrische Raumgruppe *Pnma* hin, die durch die erfolgreiche Verfeinerung der Struktur bestätigt wurde. Die Raumgruppe (achtzählige Punktgruppe bei nur vier Formeleinheiten pro Elementarzelle) zeigt, dass die Moleküle auf der Spiegelebene *m* liegen müssen.

Die Struktur wurde mit Hilfe von 3D-Patterson- und Fourier-Synthesen gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate mit voller Matrix verfeinert. Die Wasserstoffatome, deren Lage sich zweifelsfrei aus dem

Molekülgerüst ergibt, wurden rechnerisch in die Struktur eingeführt. Der abschliessende gewogene *R*-Wert unter Berücksichtigung aller Reflexe beträgt mit anisotropen Temperaturfaktoren $R = 0,055$.

Tabelle 1. Ortsparameter

(Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Dezimale. Die Wasserstoffatome sind mit den Nummern der Kohlenstoffatome, an die sie gebunden sind bezeichnet).

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
C(1)	0,0364 (2)	0,1896 (3)	0,6277 (7)
C(2)	0,0805 (2)	0,1245 (3)	0,4537 (7)
C(3)	0,1234 (2)	0,1893 (2)	0,2831 (6)
O	0,1743 (1)	0,1496 (1)	0,0967 (4)
B	0,2056 (3)	0,25	–0,0156 (10)
C(4)	0,2657 (2)	0,25	–0,2304 (8)
C(5)	0,2939 (2)	0,1444 (2)	–0,3332 (6)
C(6)	0,3473 (2)	0,1448 (3)	–0,5286 (7)
C(7)	0,3750 (3)	0,25	–0,6275 (7)
H(1)	0,0082	0,1420	0,7526
H(2)	0,0823	0,0379	0,4465
H(5)	0,2726	0,0648	–0,2614
H(6)	0,3680	0,0644	–0,5974
H(7)	0,4166	0,25	–0,7849

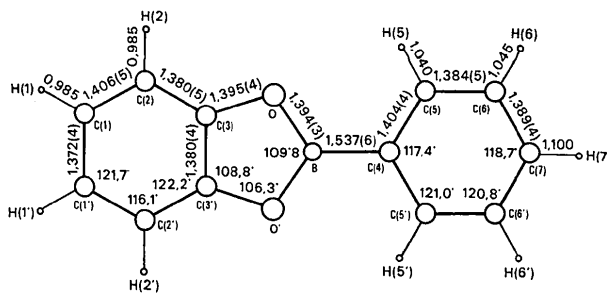


Fig. 1. Bindungslängen und -winkel. Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Dezimale. Die geschätzten Standardabweichungen bei den Winkeln liegen zwischen 0,4 und 0,6°.

* Teil der Dissertation, Universität Stuttgart, 1973.