

Structure d'un Spirophosphorane Contenant le Cycle Phosphole

PAR ITKA BKOUCHE-WAKSMAN

Laboratoire de Recherche de Chimie Systématique, Université Pierre et Marie Curie,
75230 Paris CEDEX 05, France

PAUL L'HARIDON

Laboratoire de Chimie Minérale, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes CEDEX, France

ET YVES LEROUX ET RAMON BURGADA

Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 27 octobre 1981, accepté le 5 mai 1982)

Abstract

The structure of tetramethyl 2-methoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholidine-2-spiro-1'-phosphole-2',3',4',5'-tetracarboxylate, $C_{19}H_{27}O_{11}P$ ($M_r = 462.39$), has been determined using X-ray diffraction methods and refined to a conventional R of 0.053 for 2667 independent non-zero reflexions. The data were collected on an automatic four-circle diffractometer using a quasi-spherical single crystal with a mean radius of 0.023 cm. The unit cell is monoclinic with space group $P2_1/c$; $a = 13.908$ (14), $b = 8.231$ (4), $c = 19.624$ (20) Å, $\beta = 93.09$ (5)°, $V = 2243$ (6) Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.369$ g cm⁻³, Mo $K\alpha$ radiation, $\mu = 1.863$ cm⁻¹. This compound is the first model of a penta-coordinated phosphole structure determined by X-ray analysis. The P atom lies near the center of a triangular bipyramid; the deviation of it from the equatorial plane O(1),O(3),C(4) is 0.074 (1) Å. The 'aromaticity' of the phosphole ring is compared to tri- and tetra-coordinated models.

I. Introduction

La réaction de la triphénylphosphine avec deux équivalents d'acétylènedicarboxylate de diméthyle donne un composé pour lequel la structure (1) a été proposée (Hendrickson, Rees & Templeton, 1964); avec deux équivalents de dicyanoacétylène la structure (2) a été suggérée (Reddy & Weis, 1963). Enfin, le produit de la réaction du triphénylphosphole avec deux équivalents d'acétylènedicarboxylate de diméthyle a été décrit comme un spirobiphosphole (3) (Hughes & Uaboonkul, 1968) (Fig. 1). Des travaux plus récents (Shaw & Tebby, 1968; Waite, Tebby, Ward & Williams, 1969; Waite & Tebby, 1970; Waite,

Allen & Tebby, 1971) ont montré que, en fait, les produits obtenus dans les réactions citées ci-dessus étaient tétracoordinés comme (4) et (5) (Fig. 1).

L'utilisation d'un phosphite trialkylique à la place de la triphénylphosphine conduit à la formation d'un authentique phosphole (6) (Fig. 2).

Cependant celui-ci instable se réarrange, en solution, rapidement à température ordinaire pour conduire à l'ylure (7). (6) et (7) ont été décrits simultanément par Tebby, Willetts & Griffiths (1981) et Burgada, Leroux & El Khoshnieh (1981).

Il n'existe pas, à notre connaissance, de composés pentacoordinés stables contenant le cycle phosphole dont la structure ait été démontrée sans ambiguïté par diffraction de rayons X.

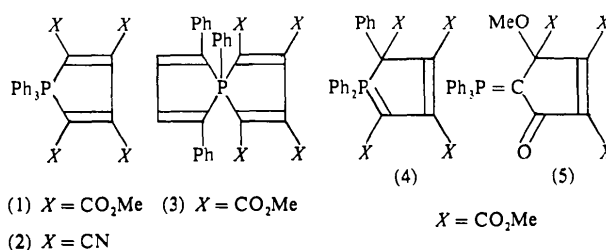


Fig. 1. Structures (1), (2), (3), (4), (5) décrites antérieurement.

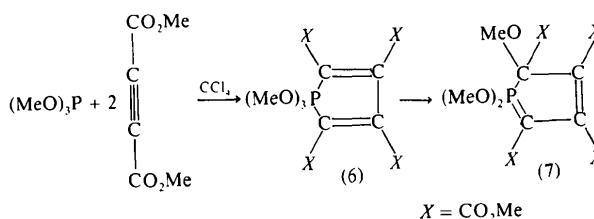


Fig. 2. Réaction du phosphite de triméthyle avec l'acétylènedicarboxylate de diméthyle.

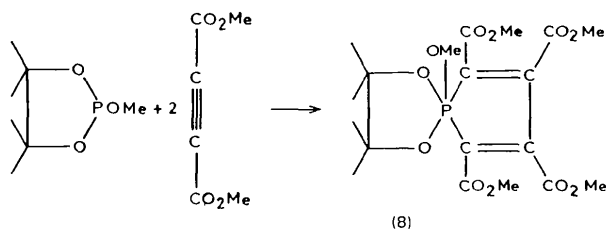


Fig. 3. Réaction du méthoxy-2 tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane-1,3,2 avec l'acétylènedicarboxylate de diméthyle.

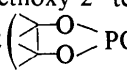
Résultats

Sur la base de nos résultats antérieurs sur la stabilité des composés pentacoordinés (Burgada, 1975) nous avons utilisé comme réactif phosphoré un composé comportant un cycle pentaatomique, réaction qui conduit effectivement à un spirophosphorane, analogue de (6), mais stable et isolable, (8).

Le caractère pentacoordiné de (8) est indiqué par la valeur de son déplacement chimique en RMN de ^{31}P 36,6 en 10^6 (par rapport à PO_4H_3 à 85%). Le signal se présente sous la forme d'un quadruplet J 14,2 Hz correspondant au couplage HCOP. (8) a été isolé et cristallisé dans l'oxyde d'éthyle (Fig. 3).

II. Partie expérimentale

1. Synthèse du phosphole (8)

1,78 g de méthoxy-2 tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane-1,3,2 () dissous dans 5 ml de CCl_4 sont ajoutés goutte à goutte à une solution de 2,84 g d'acétylènedicarboxylate de diméthyle dans 5 ml de CCl_4 refroidi à 243 K. Après retour à température ordinaire, le produit brut de réaction est purifié par passage sur une colonne de silice 60 F 254 avec un mélange acétone-benzène 1-1 comme éluant. Le produit est obtenu cristallisé et pur après évaporation du solvant. Il est recristallisé dans l'oxyde d'éthyle.

2. Données physiques et cristallographiques

Le cristal, incolore et transparent, assimilable à une sphère avait 0,23 mm de rayon. La symétrie et la maille cristalline ont été déterminées à partir de clichés obtenus avec une chambre de Weissenberg. Les symétries et les extinctions systématiques observées ($l = 2n + 1$ pour $h0l$ et $k = 2n + 1$ pour $0k0$) conduisent au système monoclinique avec le groupe spatial $P2_1/c$. La densité expérimentale n'a pas pu être déterminée à cause de la solubilité du composé dans la plupart des solvants. La valeur calculée égale à 1,369 g cm^{-3} correspond à quatre unités formulaires par maille. Les conditions des enregistrements effectués sur un diffractomètre Nonius CAD-4 sont données dans le Tableau 1. Le fond continu est mesuré de part et d'autre du pic de diffraction, pendant un temps égal au

Tableau 1. Données cristallographiques et conditions expérimentales

(a) Conditions des enregistrements

Température	293 K
Radiation molybdène	$K\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Monochromatisation	cristal de graphite orienté
Distance cristal-détecteur	173 mm
Fenêtre du détecteur	apt = $(2,40 + 0,4 \text{ tg } \theta)$ mm
Angle de "take off"	$5,5^\circ$
Mode de balayage	$\theta/2\theta$
Angle de Bragg maximum	25°
Amplitude de balayage	scan = $(1,4 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$
Temps maximum de mesure d'un pic	$t_{\text{max}} = 45 \text{ s}$

(b) Conditions d'affinement

Nombre de réflexions enregistrées	4551
Nombre de réflexions indépendantes	$3055 > \sigma(I)$
Nombre de réflexions utilisées	$2667 > 3\sigma(I)$
Nombre de variables affinées	362
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	0,053
$R_w = \left[\frac{\sum w(F_o - F_c)^2}{\sum wF_o^2} \right]^{1/2}$	0,065

quart du temps de mesure de la réflexion. En fin d'affinement on a retenu 2667 réflexions telles que $I > 3\sigma(I)$. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation mais il n'a pas été fait de correction d'absorption ($\mu_{\text{MoK}\alpha} = 1,863 \text{ cm}^{-1}$).

III. Détermination de la structure

La structure a été résolue par les méthodes directes à l'aide de la chaîne de programmes *SDP* (Frenz, 1978). Les affinements ont été conduits en minimisant la fonction $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ par une méthode de moindres carrés. Le facteur de pondération w était égal à $1/\sigma(F_o)^2$. Les corrections de diffusion anormale (partie réelle et partie imaginaire) ont été effectuées pour tous les atomes à l'exception de ceux d'hydrogène. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées géométriquement à l'aide du programme *HYDRO* (Frenz, 1978). On leur a attribué un facteur d'agitation thermique isotrope supérieur de 1 \AA^2 à celui des atomes de carbone auquel ils sont liés. Leurs coordonnées relatives ont été introduites comme variables dans les deux derniers cycles d'affinement, leurs facteurs d'agitation thermique restant fixes.

Le Tableau 2 donne les coordonnées atomiques à l'exclusion de celles des atomes d'hydrogène. Les principaux angles et distances interatomiques sont rassemblés dans les Tableaux 3 et 4.*

* Les facteurs d'agitation thermiques anisotropes des atomes, les facteurs de structure, les coordonnées relatives et les facteurs thermiques isotropes des atomes d'hydrogène, les équations de plans particuliers et les distances de certains atomes à ces plans ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36943: 16 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Coordonnées relatives des atomes P, O, C et écarts-type correspondants

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j B_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \quad (\text{Willis \& Pryor, 1975}).$$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
P	0,18795 (5)	0,00062 (9)	0,36032 (4)	2,64 (1)
O(1)	0,1079 (1)	-0,1250 (2)	0,3308 (1)	3,48 (5)
O(2)	0,1147 (1)	0,0987 (2)	0,4101 (1)	3,02 (4)
O(3)	0,2195 (1)	0,1703 (2)	0,3266 (1)	2,95 (4)
O(51)	0,2848 (2)	0,0490 (3)	0,5382 (1)	4,64 (6)
O(52)	0,1674 (2)	-0,1349 (3)	0,5292 (1)	4,92 (6)
O(61)	0,3892 (2)	-0,2670 (3)	0,5207 (1)	5,33 (6)
O(62)	0,4994 (2)	-0,2054 (5)	0,4485 (2)	8,26 (9)
O(71)	0,4865 (2)	-0,1899 (3)	0,2803 (1)	4,09 (5)
O(72)	0,4307 (2)	-0,4163 (3)	0,3259 (2)	6,32 (7)
O(81)	0,2141 (2)	-0,0048 (3)	0,1979 (1)	4,24 (5)
O(82)	0,3032 (2)	-0,2272 (3)	0,1995 (1)	6,34 (7)
C(1)	0,2750 (2)	-0,1023 (3)	0,3039 (2)	2,89 (6)
C(2)	0,3473 (2)	-0,1710 (3)	0,3416 (2)	3,00 (6)
C(3)	0,3382 (2)	-0,1564 (4)	0,4152 (2)	3,18 (7)
C(4)	0,2592 (2)	-0,0806 (3)	0,4342 (2)	2,96 (6)
C(5)	0,2310 (2)	-0,0605 (4)	0,5048 (2)	3,36 (7)
C(6)	0,4181 (2)	-0,2129 (4)	0,4631 (2)	4,28 (8)
C(7)	0,4257 (2)	-0,2720 (4)	0,3147 (2)	3,72 (7)
C(8)	0,2668 (2)	-0,1197 (4)	0,2302 (2)	3,38 (7)
C(9)	0,1838 (2)	0,3188 (3)	0,3574 (2)	3,25 (6)
C(10)	0,0891 (2)	0,2609 (4)	0,3866 (2)	3,21 (7)
C(11)	0,0230 (2)	-0,1676 (4)	0,3643 (2)	6,8 (1)
C(51)	0,2718 (4)	0,0676 (6)	0,6090 (2)	9,2 (1)
C(61)	0,4623 (3)	-0,3100 (8)	0,5719 (3)	4,90 (9)
C(71)	0,5616 (3)	-0,2814 (5)	0,2511 (2)	5,18 (9)
C(81)	0,2080 (3)	-0,0123 (5)	0,1259 (2)	4,53 (8)
C(91)	0,2589 (3)	0,3732 (4)	0,4110 (2)	4,24 (8)
C(92)	0,1735 (3)	0,4436 (4)	0,3005 (2)	4,50 (8)
C(101)	0,0592 (3)	0,3550 (4)	0,4478 (2)	4,74 (9)
C(102)	0,0069 (2)	0,2478 (4)	0,3334 (2)	4,41 (8)

Tableau 3. Principales distances (Å) et principaux angles de liaison (°) autour du phosphore

P-O(1)	1,604 (2)	O(2)-O(1)	2,41 (3)
P-O(2)	1,659 (1)	O(2)-O(3)	2,33 (3)
P-O(3)	1,617 (1)	O(2)-C(4)	2,52 (3)
P-C(1)	1,885 (2)	C(1)-O(1)	2,42 (3)
P-C(4)	1,837 (2)	C(1)-O(3)	2,42 (3)
		C(1)-C(4)	2,58 (3)
		O(1)-O(3)	2,89 (3)
		O(1)-C(4)	2,87 (3)
		O(3)-C(4)	2,98 (3)
O(1)-P-O(3)	127,39 (9)	P-C(1)-C(2)	110,6 (1)
O(1)-P-C(4)	112,64 (9)	P-C(1)-C(8)	127,7 (1)
O(3)-P-C(4)	119,37 (9)	P-C(4)-C(3)	111,6 (1)
O(2)-P-O(1)	95,18 (8)	P-C(4)-C(5)	122,9 (1)
O(2)-P-O(3)	90,55 (7)	P-O(2)-C(10)	114,1 (1)
O(2)-P-C(4)	92,99 (9)	P-O(3)-C(9)	116,5 (1)
C(1)-P-O(1)	87,32 (9)	P-O(1)-C(11)	124,6 (1)
C(1)-P-O(3)	87,17 (8)		
C(1)-P-C(4)	87,90 (10)		
O(2)-P-C(1)	177,32 (8)		

IV. Description et discussion de la structure

La Fig. 4, vue perspective de la molécule, montre l'environnement de type bipyramidal à base triangulaire

Tableau 4. Principales distances (Å) et principaux angles de liaison (°) dans les molécules de coordina

O(1) C(11)	1,426 (3)	C(1) C(8)	1,453 (3)
C(1) C(2)	1,340 (3)	C(4)-C(5)	1,470 (3)
C(4)-C(3)	1,334 (3)	C(8) O(82)	1,197 (3)
C(2)-C(3)	1,462 (3)	C(5) O(52)	1,197 (3)
C(2) C(7)	1,490 (3)	C(8)-O(81)	1,335 (3)
		C(5)-O(51)	1,322 (3)
C(3) C(6)	1,491 (3)	O(81) C(81)	1,413 (3)
		O(51) C(51)	1,419 (4)
C(7) O(72)	1,210 (3)	O(2) C(10)	1,451 (2)
C(6)-O(62)	1,182 (3)	O(3) C(9)	1,463 (2)
C(7) O(71)	1,299 (3)	C(9) C(10)	1,540 (3)
C(6)-O(61)	1,299 (3)	C(9) C(91)	1,510 (4)
O(71) C(71)	1,432 (3)	C(9)-C(92)	1,518 (4)
O(61) C(61)	1,434 (4)	C(10) C(102)	1,511 (4)
C(2) C(1) C(8)	121,6 (2)	C(1)-C(8)-O(81)	114,4 (2)
C(3)-C(4)-C(5)	125,6 (2)	C(4) C(5) O(52)	111,8 (2)
C(1)-C(3)-C(2)	114,1 (2)	O(82) C(8) O(81)	121,4 (2)
C(4) C(3)-C(2)	115,5 (2)	O(52) C(5) O(51)	124,1 (2)
C(1)-C(2) C(7)	125,6 (2)	C(8) O(81) C(81)	116,4 (2)
C(4) C(3) C(6)	124,5 (2)		
C(7) C(2)-C(3)	120,0 (2)	C(5) O(51) C(51)	117,4 (3)
C(6)-C(3)-C(2)	119,8 (2)		
C(7) C(2)-C(1)	125,6 (2)	O(3) C(9) C(10)	102,2 (2)
C(6) C(3)-C(4)	124,5 (2)	O(2) C(10) C(9)	101,7 (2)
C(2)-C(7) O(72)	121,2 (2)	O(3) C(9) C(91)	107,4 (2)
C(3)-C(6)-O(62)	121,3 (2)	O(3) C(9) C(92)	106,4 (2)
C(2) C(7) O(71)	113,8 (2)	C(91) C(9) C(92)	110,3 (2)
C(3) C(6)-O(61)	113,7 (2)	O(2)-C(10) C(101)	107,0 (2)
O(72)-C(7) O(71)	125,0 (2)	O(2) C(10) C(102)	108,5 (2)
O(62) C(6) O(61)	125,0 (2)	C(101) C(10) C(102)	110,9 (2)
C(7)-O(71)-C(71)	116,3 (2)	C(91) C(9)-C(10)	113,9 (2)
C(6)-O(61)-C(61)	117,0 (2)	C(92)-C(9)-C(10)	115,7 (2)
C(1)-C(8)-O(82)	124,1 (2)	C(101)-C(10) C(9)	114,6 (2)
C(4)-C(5)-O(52)	124,0 (2)	C(102) C(10) C(9)	113,3 (2)

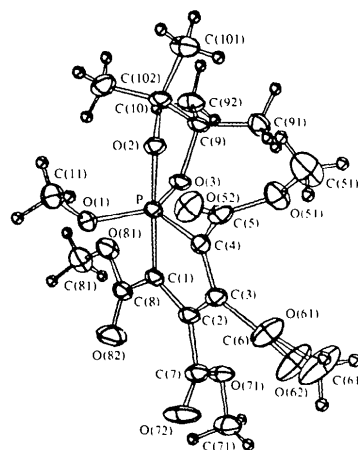


Fig. 4. Vue en perspective de la molécule du composé $C_{19}H_{27}O_{11}P$ montrant les ellipsoïdes de vibration des atomes P, O et C (50% de probabilité); les atomes d'hydrogène sont représentés avec un rayon arbitraire.

autour de l'atome de phosphore. La géométrie du polyèdre (PO_3C_2) est analysée selon le schéma de Muetterties & Guggenberger (1974). Les angles dièdres caractéristiques sont comparés à ceux de la bipyramide à base triangulaire (BPT) et de la pyramide à base carrée (PBC) dans le Tableau 5: le taux de distorsion Δ calculé d'après Galy, Bonnet & Andersson (1979), égal à 8,3% par rapport à la BPT idéale, correspond à notre connaissance à la plus faible valeur trouvée pour ce

type de distorsion. La valeur de Δ égale à 9,3% trouvée précédemment pour la déformation à partir de la BPT idéale correspondait à l'atome de phosphore entouré par cinq atomes d'oxygène (Willson, Mathis, Burgada, Enjalbert, Bonnet & Galy, 1978).

Tableau 5. Comparaison des angles dièdres ($^\circ$) du polyèdre (PO_3C_2) par rapport à la BPT et à la PBC idéales

L'angle a_i est l'angle dièdre entre les deux faces contenant d'une part O(1), O(2), O(3) et, d'autre part, O(2), O(3), C(4).

Les écarts-type sont de $0,2^\circ$.

Angles dièdres	Bipyramide trigonale idéale (BPT)	Polyèdre (PO_3C_2) dans le composé étudié	Pyramide à base carrée idéale (PBC)
δa_1	101.5	106.2	119.8
δa_3	101.5	O(1)-O(2)-O(3)-C(4) 100.1	119.8
δa_4	101.5	O(3)-O(2)-O(1)-C(4) 106.5	119.8
δa_6	101.5	O(1)-O(3)-C(1)-C(4) 102.3	119.8
δa_2	101.5	O(3)-O(1)-C(1)-C(4) 101.2	75.7
δa_5	101.5	O(3)-C(4)-O(2)-O(1) 102.1	75.7
δe_1	53.1	O(3)-C(1)-C(4)-O(1) 57.9	75.7
δe_2	53.1	C(1)-O(1)-C(4)-O(2) 50.2	75.7
δe_3	53.1	O(2)-O(3)-C(4)-C(1) 43.9	0
Δ	0%	O(2)-O(1)-O(3)-C(1) 8.3%	100%

L'atome de phosphore est pratiquement dans le plan équatorial O(1), O(3), C(4) de la BPT, sa distance au plan étant de $0,074$ (1) Å.

Nous observons que les deux cycles occupent une position apicale équatoriale et que la liaison P-O(2) apicale est plus longue que les liaisons équatoriales P-O(1) et P-O(3); de plus, la liaison P-O(1) équatoriale extracyclique est plus courte que les liaisons précédentes.

Dans le Tableau 6 sont comparées les longueurs des liaisons lorsque le phosphore est entouré à la fois d'atomes de carbone et d'atomes d'oxygène pour différents environnements. Il n'existe pas, à notre connaissance, de données cristallographiques sur un spirophosphorane comportant l'environnement (O_3C_2).

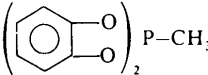
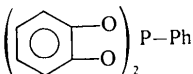
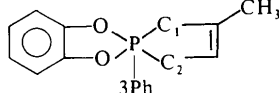
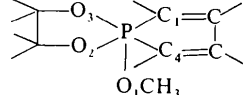
Dans le cycle tétraméthyle, l'atome de phosphore s'écarte respectivement de $0,134$ (1) et $0,363$ (1) Å des plans O(2),O(3),C(9) et O(3),O(2),C(10), alors que les atomes C(10) et C(9) s'en écartent respectivement de $0,584$ (6) et $0,586$ (6) Å.

La conformation de ce cycle peut être considérée approximativement de type enveloppe, C(9) et C(10) jouant le rôle de l'atome de rabat, l'angle dièdre matérialisant l'amplitude de ce rabat est de $38,4^\circ$.

Dans le cycle phosphole, les distances C(1)-C(2), C(2)-C(3) et C(3)-C(4), respectivement égales à $1,340$ (3), $1,462$ (3) et $1,334$ (3) Å, sont typiques du butadiène. La distance du phosphore au plan moyen des atomes C(1), C(2), C(3), C(4) et P, égale à $0,008$ (1) Å de l'ordre de grandeur de l'erreur sur la position de cet atome, permet de considérer le cycle comme pratiquement plan.

Les angles et distances dans les groupes esters sont conformes aux valeurs admises. Les distances C-H

Tableau 6. Comparaison des longueurs de liaison P-C et P-O (Å) lorsque le phosphore est entouré à la fois par des atomes de carbone et des atomes d'oxygène

Composé	Environnement du P	Distance P-C	Distance P-O	Référence
	4 O, 1 C PBC	1.777	O(1) 1.674 O(3) 1.654	(a) (b)
	4 O, 1 C PBC	1.775 (6)	O(1) 1.650 (4) O(2) 1.682 (4) O(3) 1.681 (4) O(4) 1.655 (4)	(c)
	2 O, 3 C PBC	C(1) 1.822 (11) C(2) 1.966 (14) C(3) 1.807 (4)	1.724 (2)	(d)
	3 O, 2 C BPT	C(1) 1.885 (2) C(4) 1.837 (2)	O(1) 1.604 (2) O(2) 1.659 (1) O(3) 1.617 (1)	(e)

Références: (a) Wunderlich (1974); (b) Eisenhut, Schmutzler & Sheldrick (1973); (c) Brown & Holmes (1977); (d) Devilliers & Holmes (1977); (e) notre composé.

dans les groupes méthyle correspondent aux valeurs attendues.

La cohésion du cristal est assurée par des interactions de type van der Waals.

V. Conclusion

Le composé (8) étudié est le premier modèle, d'une structure phosphole pentacoordinée, analysé par diffraction de rayons X. Nous pensons que cette étude est justifiée par le fait que: plusieurs structures pentacoordinées contenant le cycle phosphole ont été décrites puis contestées; que, en ce qui concerne 'l'aromaticité' du cycle phosphole, il est intéressant de pouvoir comparer des modèles tricoordinés et tétra-coordinés déjà décrits avec le modèle pentacoordiné objet de ce travail. Enfin, il est remarquable de constater que l'introduction d'un cycle insaturé à cinq atomes pratiquement plan, avec deux liaisons phosphore carbone dont une en position apicale, dans une structure pentacoordinée conduit à une géométrie très proche de la bipyramide trigonale idéale (8,3% de déformation) et non de la pyramide à base carrée ou du coin tors.

Références

- BROWN, R. K. & HOLMES, R. R. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3325–3331.
 BURGADA, R. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 407–424.
 BURGADA, R., LEROUX, Y. & EL KHOSHNEH, Y. O. (1981). *Tetrahedron Lett.* **22**, 3533–3536.

- DEVILLIERS, J. R. & HOLMES, R. R. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3332–3336.
 EISENHUT, M., SCHMUTZLER, R. & SHELDRIK, W. S. (1973). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 144–145.
 FRENZ, B. A. (1978) *The Enraf–Nonius CAD-4 SDP, a Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination in Crystallography*. Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTHOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
 GALY, J., BONNET, J. J. & ANDERSSON, S. (1979). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **33**, 5, 383–389.
 HENDRICKSON, J. B., REEIS, R. & TEMPLETON, J. F. (1964). *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 107–111.
 HUGHES, A. N. & UABOONKUL, S. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 3437–3444.
 MUETTERTIES, E. L. & GUGGENBERGER, L. J. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1748–1756.
 REDDY, G. S. & WEIS, C. D. (1963). *J. Org. Chem.* **28**, 1822–1824.
 SHAW, M. A. & TEBBY, J. C. (1968). *J. Chem. Soc.* pp. 1609–1612.
 TEBBY, J. C., WILLETTS, S. T. & GRIFFITHS, D. V. (1981). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 420–421.
 WAITE, N. E., ALLEN, D. W. & TEBBY, J. C. (1971). *Phosphorus*, pp. 139–143.
 WAITE, N. E. & TEBBY, J. C. (1970). *J. Chem. Soc. C*, pp. 386–392.
 WAITE, N. E., TEBBY, J. C., WARD, R. S. & WILLIAMS, D. H. (1969). *J. Chem. Soc. C*, pp. 1100–1104.
 WILLIS, B. T. M., & PRYOR, A. W. (1975). *Thermal Vibrations in Crystallography*. pp. 101–102. Cambridge Univ. Press.
 WILLSON, M., MATHIS, F., BURGADA, R., ENJALBERT, R., BONNET, J. J. & GALY, J. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 629–636.
 WUNDERLICH, H. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 939–945.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 3028–3032

The Structure of Des-Phe B1 Bovine Insulin

BY G. D. SMITH AND W. L. DUAX

Medical Foundation of Buffalo, Inc., 73 High Street, Buffalo, NY 14203, USA

AND E. J. DODSON, G. G. DODSON, R. A. G. DE GRAAF AND C. D. REYNOLDS

Department of Chemistry, University of York, Heslington, York YO1 5DD, England

(Received 25 March 1982; accepted 25 June 1982)

Abstract

Des-Phe B1 bovine insulin crystallizes in space group $R3$, $a = 81.6$ and $c = 34.0$ Å, and is nearly isomorphous with the 2-zinc porcine insulin structure. The structure has been refined, using data to 2.5 Å

resolution, through the use of fast Fourier refinement and the *MODELFIT* routine to a residual of 0.18 for 2128 data. The results of this refinement show that the removal of the B1 phenylalanine residue allows nearly free rotation about the $C^\beta-C^\gamma$ bond of the A14 tyrosine side chain in one of the monomer units. This

0567-7408/82/123028-05\$01.00

© 1982 International Union of Crystallography