

- RAMANI, R., VENKATESAN, K. & MARSH, R. E. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 949–953.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SHIBA, T. & NUNAMI, K.-I. (1974). *Tetrahedron Lett.* pp. 509–512.
- SHIBA, T., URATANI, H., KUBOTA, I. & SUMI, Y. (1981). *Biopolymers*, **20**, 1985–1987.
- VENKATESAN, K. & RAMAKUMAR, S. (1981). *Structural Studies on Molecules of Biological Interest*, edited by G. DODSON, J. P. GLUSKER & D. SAYRE, pp. 137–153. Oxford: Clarendon Press.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 2056–2058

Structure du Complexe Tétracarbonyle(méthylènetriphénylphosphorane-C)fer(II), [Fe(C₁₉H₁₇P)(CO)₄]

PAR LOÏC TOUPET

Groupe de Physique Cristalline, ERA au CNRS n° 070015, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

BERND WEINBERGER ET HERVÉ DES ABBAYES

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, ERA au CNRS n° 477, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

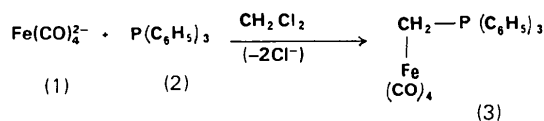
ET ULRIKE GROSS

Anorganische Institut der Universität Erlangen/Nuremberg, 8520 Erlangen, République Fédérale d'Allemagne

(Reçu le 3 février 1984, accepté le 16 juillet 1984)

Abstract. $M_r = 444.2$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 9.535$ (2), $b = 10.824$ (2), $c = 11.099$ (3) Å, $\alpha = 105.40$ (3), $\beta = 92.15$ (2), $\gamma = 108.71$ (3)°, $V = 1036.4$ (4) Å³, $Z = 2$, D_m (flotation in AgNO₃ solution) = 1.4, $D_x = 1.42$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 0.827$ mm⁻¹, $F(000) = 456$, room temperature, $R_w = 0.068$ for 2960 reflexions. The methylene carbon has slightly distorted sp^3 hybridization caused by steric interactions between the phenyl and carbonyl groups. This also leads to a distortion of Fe–C–O from linear. The compound could have a betainic form.

Introduction. La réaction entre l'anion fer tétracarbonyle (1) et la triphénylphosphine (2) en présence de dichlorométhane conduit à la formation du composé (3):



La structure y lure complexé ci-dessus a été proposée à la suite d'un ensemble d'études spectroscopiques (RMN ¹H, ¹³C, ³¹P, spectrométrie de masse etc.). Cependant la nature originale de cette structure et les controverses soulevées ont rendu nécessaire la confirmation par une étude à l'aide de rayons X.

Partie expérimentale. Cristaux (polyèdres jaunes de diamètre 0,25 mm) cristallisés à basse température (255 K) à l'abri de l'oxygène à partir d'une solution CH₂Cl₂/hexane; mesures effectuées à l'abri de l'air sur diffractomètre CAD-4 Enraf–Nonius du Centre de Diffractométrie de l'Université de Rennes, monochromateur graphite, balayage $\omega/2\theta = 1$, temps maximum: 60 s, $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$, réflexions de contrôle: $\bar{1}22$, $\bar{2}13$, 003 ($\pm 1,2\%$), secteur analysé $HKL: \bar{1}3, 13, \bar{1}5, 15, 0, 15$. L'enregistrement a fourni 6327 mesures dont 6037 plans uniques [2960 avec $I > 3\sigma(I)$] avec $R_{\text{int}} = 0,022$. Paramètres de la maille affinés avec 25 réflexions. Structure résolue à l'aide d'une fonction de Patterson: après élimination des pics dus aux vecteurs Fe–P et P–P, pic n° 3 choisi pour calculer les coordonnées de Fe. Affinements et différences de Fourier effectués avec les réflexions les plus intenses ne donnant aucun résultat, un jeu de 600 réflexions d'intensité moyenne a été déterminé en prenant: $2\sigma(I) < I < 5\sigma(I)$ et $0,15 < \sin\theta/\lambda < 0,40$ Å⁻¹. Ce jeu donnant $R = 0,53$ a été conservé dans les nombreux affinements et différences de Fourier nécessaires pour trouver les atomes restant. Après affinement isotrope ($R = 0,104$) puis anisotrope ($R = 0,082$) des atomes non hydrogène, dernière différence de Fourier révèle des atomes d'hydrogène (entre 0,72 et 0,34 e Å⁻³). Dernier affinement, basé sur F^2 , sur tous les paramètres (sauf les coefficients d'agitation thermiques des atomes d'hydro-

Tableau 1. Les coordonnées atomiques et les facteurs thermiques

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
Fe	0,15414 (7)	0,37481 (6)	0,30653 (7)	3,14 (1)
P	-0,2014 (1)	0,1816 (1)	0,2943 (1)	2,69 (2)
O(1)	0,1344 (5)	0,1165 (4)	0,1260 (4)	5,9 (1)
O(2)	0,3132 (5)	0,4482 (5)	0,5589 (4)	7,1 (1)
O(3)	0,0312 (4)	0,5685 (4)	0,2476 (5)	7,0 (1)
O(4)	0,4226 (4)	0,4914 (5)	0,2050 (5)	6,8 (1)
C(1)	0,1325 (6)	0,2133 (5)	0,1980 (6)	3,9 (1)
C(2)	0,2513 (5)	0,4185 (5)	0,4586 (6)	4,4 (1)
C(3)	0,0763 (5)	0,4904 (5)	0,2688 (5)	4,6 (1)
C(4)	0,3178 (5)	0,4460 (5)	0,2470 (5)	4,3 (1)
C(5)	-0,0423 (5)	0,3084 (5)	0,3908 (5)	3,3 (1)
C(6)	-0,1836 (5)	0,0158 (4)	0,2558 (4)	3,03 (9)
C(7)	-0,2863 (6)	-0,0924 (5)	0,1687 (6)	4,4 (1)
C(8)	-0,2803 (7)	-0,2226 (5)	0,1448 (7)	5,5 (2)
C(9)	-0,1669 (6)	-0,2419 (5)	0,2095 (6)	5,2 (1)
C(10)	-0,0644 (5)	-0,1357 (5)	0,2974 (5)	4,6 (1)
C(11)	-0,0693 (5)	-0,0044 (4)	0,3222 (5)	3,5 (1)
C(12)	-0,3655 (5)	0,1650 (4)	0,3725 (4)	3,04 (9)
C(13)	-0,3490 (6)	0,2036 (5)	0,5015 (5)	4,3 (1)
C(14)	-0,4721 (7)	0,1905 (6)	0,5642 (6)	5,3 (2)
C(15)	-0,6099 (6)	0,1397 (6)	0,4988 (6)	5,4 (1)
C(16)	-0,6295 (6)	0,0991 (6)	0,3708 (6)	5,5 (2)
C(17)	-0,5073 (5)	0,1113 (6)	0,3064 (5)	4,4 (1)
C(18)	-0,2420 (5)	0,2203 (4)	0,1530 (4)	2,92 (9)
C(19)	-0,3116 (5)	0,3161 (5)	0,1586 (5)	3,6 (1)
C(20)	-0,3311 (6)	0,3573 (5)	0,0556 (5)	4,6 (1)
C(21)	-0,2856 (6)	0,3019 (6)	-0,0550 (5)	5,1 (1)
C(22)	-0,2188 (7)	0,2069 (6)	-0,0619 (5)	5,4 (1)
C(23)	-0,1970 (5)	0,1659 (5)	0,0416 (5)	4,1 (1)

gène) a donné $R = 0,070$ et $R_w = 0,068$ avec $1/w = \sigma^2/F = \frac{1}{4} |(\sigma^2/I) + (0,04)^2 I|$ et max. $\Delta/\sigma = 0,04$ pour les atomes non hydrogène, max. $\Delta/\sigma = 0,5$ pour les atomes d'hydrogène. L'ensemble des calculs a été exécuté à l'aide d'un PDP 11/60 Digital avec *SDP* (Frenz, 1978).* Les facteurs de diffusion atomique et des valeurs de f' et f'' sont ceux d'*International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Discussion. Les coordonnées atomiques et les facteurs thermiques sont rassemblés dans le Tableau 1. Les angles et distances interatomiques sont présentées dans le Tableau 2. La Fig. 1 représente une vue de la molécule.

L'examen de la géométrie permet de faire ressortir deux points essentiels:

- hybridation du carbone C(5);
- non-équivalence et déformation des groupements carbonyles.

Hybridation de la partie carbène. La longueur des liaisons $P-C(5) = 1,755 (3) \text{ \AA}$ et $Fe-C(5) = 2,122 (3) \text{ \AA}$ ainsi que la valeur des angles des liaisons

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39617: 23 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. Distances (Å) et angles (°) interatomiques avec écarts-type

Fe-C(1)	1,783 (4)	C(8)-C(9)	1,377 (6)
Fe-C(2)	1,763 (4)	C(9)-C(10)	1,356 (6)
Fe-C(3)	1,776 (3)	C(10)-C(11)	1,390 (5)
Fe-C(4)	1,744 (4)	C(12)-C(13)	1,368 (5)
P-C(5)	1,755 (3)	C(12)-C(17)	1,379 (5)
P-C(6)	1,796 (3)	C(13)-C(14)	1,375 (5)
P-C(12)	1,799 (3)	C(14)-C(15)	1,344 (6)
P-C(18)	1,787 (3)	C(15)-C(16)	1,357 (7)
O(1)-C(1)	1,142 (4)	C(16)-C(17)	1,378 (5)
O(2)-C(2)	1,153 (4)	C(18)-C(19)	1,389 (4)
O(3)-C(3)	1,131 (4)	C(18)-C(23)	1,369 (4)
O(4)-C(4)	1,140 (4)	C(19)-C(20)	1,359 (5)
C(6)-C(7)	1,362 (5)	C(20)-C(21)	1,367 (6)
C(6)-C(11)	1,400 (4)	C(21)-C(22)	1,362 (6)
C(7)-C(8)	1,384 (5)	C(22)-C(23)	1,368 (5)
C(1)-Fe-C(2)	118,7 (2)	C(7)-C(6)-C(11)	119,7 (3)
C(1)-Fe-C(3)	122,2 (2)	C(6)-C(7)-C(8)	121,3 (4)
C(1)-Fe-C(4)	88,9 (2)	C(7)-C(8)-C(9)	118,9 (4)
C(1)-Fe-C(5)	96,8 (1)	C(8)-C(9)-C(10)	120,7 (4)
C(2)-Fe-C(3)	119,1 (2)	C(9)-C(10)-C(11)	120,9 (4)
C(2)-Fe-C(4)	92,1 (2)	C(6)-C(11)-C(10)	118,6 (4)
C(2)-Fe-C(5)	85,7 (2)	P-C(12)-C(13)	119,0 (3)
C(3)-Fe-C(4)	90,7 (2)	P-C(12)-C(17)	122,0 (3)
C(3)-Fe-C(5)	85,7 (1)	C(13)-C(12)-C(17)	119,0 (3)
C(4)-Fe-C(5)	174,2 (2)	C(12)-C(13)-C(14)	120,4 (4)
C(5)-P-C(6)	112,0 (2)	C(13)-C(14)-C(15)	120,0 (4)
C(5)-P-C(12)	111,9 (2)	C(14)-C(15)-C(16)	120,8 (4)
C(5)-P-C(18)	111,5 (2)	C(15)-C(16)-C(17)	120,0 (4)
C(6)-P-C(12)	105,1 (1)	C(12)-C(17)-C(16)	119,7 (4)
C(6)-P-C(18)	109,8 (1)	P-C(18)-C(19)	118,9 (3)
C(12)-P-C(18)	106,1 (1)	P-C(18)-C(23)	122,0 (2)
Fe-C(1)-O(1)	172,4 (3)	C(19)-C(10)-C(23)	119,0 (3)
Fe-C(2)-O(2)	178,9 (3)	C(18)-C(19)-C(20)	120,3 (3)
Fe-C(3)-O(3)	177,0 (4)	C(19)-C(20)-C(21)	120,0 (4)
Fe-C(4)-O(4)	178,2 (4)	C(20)-C(21)-C(22)	120,2 (4)
Fe-C(5)-P	118,6 (2)	C(21)-C(22)-C(23)	120,2 (4)
P-C(6)-C(7)	120,6 (2)	C(18)-C(23)-C(22)	120,3 (3)
P-C(6)-C(11)	119,6 (3)		

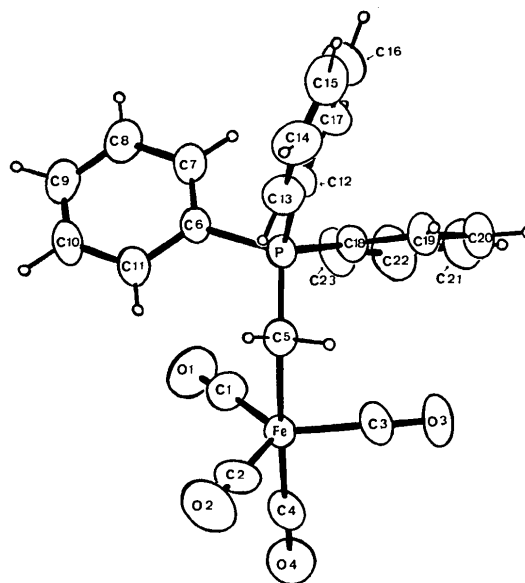


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule.

autour de C(5) confirment une hybridation sp^3 légèrement déformée [$\text{Fe}-\text{C}(5)-\text{P} = 118,6 (2)^\circ$] par une gêne stérique entre les groupements carbonyles et phényles. Des géométries apparentées ont été observées avec un complexe $\text{Ni}(\text{CO})_3 [\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (Barnett & Kruger, 1972) et $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)$ (Huttner & Gartzke, 1972) mais jamais dans le cas d'un composé méthylène.

Géométrie au niveau des groupements carbonyles. Les groupements C(1)–O(1) et C(3)–O(3) sont déformés d'une façon significative [$\text{Fe}-\text{C}(1)-\text{O}(1) = 172,4 (3)$ et $\text{Fe}-\text{C}(3)-\text{O}(3) = 177,0 (4)^\circ$]. Cette déformation est très probablement due à des interactions intramoléculaires répulsives avec les atomes C(6) et C(11) d'une part, C(22) et C(23) d'autre part. On observe en effet une distance moyenne de 3,2 Å entre C(1)–O(1) et C(6)–C(11) et de 3,3 Å entre C(3)–O(3) et C(22)–C(23). Ceci est particulièrement net dans le cas de l'interaction C(1)–O(1)/C(6)–C(11) qui se caractérise par un allongement à 1,400 (4) Å de la liaison C(6)–C(11). Comme le montre la Fig. 2, ces interactions peuvent être dues à l'empilement des motifs qui met en vis-à-vis les groupements carbonyles de deux molécules.

On peut remarquer enfin que si ces interactions ne semblent pas modifier la planéité des cycles aromatiques, elles permettent de justifier certaines anomalies observées en spectroscopie infra-rouge.

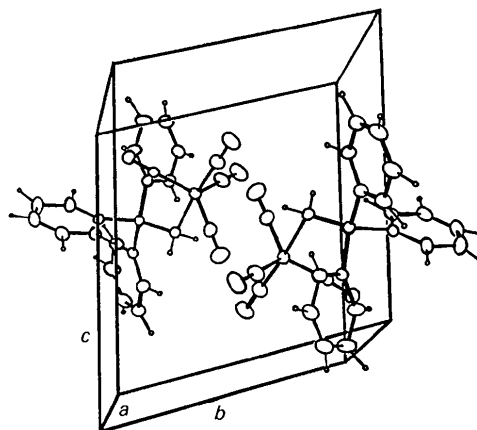


Fig. 2. Empilement des molécules.

Références

- BARNETT, B. L. & KRUGER, C. (1972). *J. Cryst. Mol. Struct.* **2**, 271–276.
 FRENZ, B. A. (1978). *Enraf-Nonius CAD-4 SDP. A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination*. Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI. Delft Univ. Press.
 HUTTNER, G. & GARTZKE, W. (1972). *Chem. Ber.* **105**, 2714–2725.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 2058–2061

The Structure of 3,5-Dichloro-2-hydroxy-4-methoxy-6-*n*-propylbenzoic Acid (Differanisole A), $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_4$ *

BY YASUHIRO IIMURA, TOSIO SAKURAI, KEN-ICHI ASAHI AND NOBUTAKA TAKAHASHI
The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-shi, Saitama 351-01, Japan

AND HIROFUMI OKA

Meguro Institute of Banyu Pharmaceutical Co. Ltd, Shimo-Meguro, Meguro-ku, Tokyo 153, Japan

(Received 21 May 1984; accepted 17 July 1984)

Abstract. $M_r = 279.11$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 10.242 (1)$, $b = 15.972 (3)$, $c = 7.797 (1)$ Å, $\alpha = 91.93 (2)$, $\beta = 95.23 (2)$, $\gamma = 98.36 (2)^\circ$, $U = 1255.2 (4)$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.472$, $D_x = 1.477$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 0.5154$ mm⁻¹, $T = 296$ K, $F(000) = 576$, final $R = 0.050$ for 3501 unique reflections. The two crystallographically independent molecules are almost identical, except for the direction of the carbox-

ylic groups. There is an intramolecular hydrogen bond between a carboxylic oxygen and the adjacent hydroxy group. The crystal structure consists of centrosymmetric dimers linked by hydrogen bonds.

Introduction. To clarify the molecular mechanisms of cell differentiation and development, and to make use of differentiation-inducing substances for the medical treatment of cancer and muscular dystrophy *etc.*, we have studied the endogenous and the exogenous differentiation-inducing substances of animal cells.

* Studies on the Differentiation Inducing Substances of Animal Cells. IV.