

only be explained by the π -acceptor character of the *trans* ligand; thus the Mn—C bond distance is equal to 1.97 (1) Å in [Mn(CO)₃(CNCH₃)Br], where the *trans* ligand is CO, 1.924 (3) Å in [Mn(CNC₂H₅)₆]I₃, where it is (CNC₂H₅), and 1.90 (1) Å in [Mn(CNC₆H₅)₆]I₃, where it is (CNC₆H₅) (Sarapu & Fenske, 1972; Ericsson, Jagner & Ljungström, 1979, 1980, respectively).

The phenanthroline ligand differs from the free molecule (Nishigaki, Yoshioka & Nakatsu, 1978) with respect to the dihedral angles between the rings. These are 2.7 (1) and 2.2 (1)° in the ligand, while values of 0.8, 2.5, 1.8 and 1.8° are observed in the free molecule.

This work was sponsored by a grant from the University of Barcelona.

References

ANDERSON, O. P. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1237–1241.

- COTTON, F. A. & WILKINSON, G. (1982). *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., ch. 3. New York: John Wiley.
- ERICSSON, M. S., JAGNER, S. & LJUNGSTRÖM, E. (1979). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **33**, 371–374.
- ERICSSON, M. S., JAGNER, S. & LJUNGSTRÖM, E. (1980). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **34**, 535–540.
- GARCÍA-ALONSO, F. J., RIERA, V., VILLAFANE, F. & VIVANCO, M. (1985). In preparation.
- HOWELL, J. A. S. & BURKINSHAW, P. M. (1983). *Chem. Rev.* **83**, 557.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- MALATESTA, L. (1969). *Isocyanide Complexes of Metals*, ch. 1. New York: John Wiley.
- NISHIGAKI, S., YOSHIOKA, H. & NAKATSU, K. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 875–879.
- SARAPU, A. C. & FENSKE, R. F. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 3021–3025.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- STEPHENS, F. S. & VAGG, R. S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3165–3169.
- ULIBARRI, M. & FAYOS, J. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 952–954.
- VEAL, J. T., HATFIELD, W. E. & HODGSON, D. J. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 12–20.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 1314–1316

Structure du (Diphényl-2,6 dioxa-1,3 aza-6 phospho-2 cyclooctyl-2)trihydroboron, C₁₆H₂₁BNO₂P

PAR ANTOINE DUBOURG*

Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences, 04 BP 322, Abidjan, Côte d'Ivoire

JEAN-PAUL DECLERCQ

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain la Neuve, Belgique

ROSALINDA CONTRERAS ET APOLONIA MURILLO

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Química, AP 14-740, 07 000-México DF, Mexique

ET ALAIN KLAEBE

ERA du CNRS n° 926, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse CEDEX, France

(Reçu le 9 avril 1984, accepté le 20 février 1985)

Abstract. $M_r = 301.13$, monoclinic, $P2_1$, $a = 11.534$ (3), $b = 6.492$ (1), $c = 11.744$ (3) Å, $\beta = 113.21$ (2)°, $V = 808.2$ (3) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.24$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.18$ mm⁻¹,

$F(000) = 320$, $T = 294$ K, $R = 0.039$ for 951 observed diffractometer reflexions. The structure of the title compound shows a distorted crown conformation of the ring due to a strong 1,3 diaxial interaction between the B(4)(H,H',H'') group and the two corresponding hydrogens. This interaction induces an approach between the intracyclic P(1) and N(5) atoms which cannot be attributed to a Lewis acid/base interaction.

* Adresse actuelle: Laboratoire de Physique du Solide, Université, avenue de Villeneuve, 66025 Perpignan CEDEX, France.

Introduction. La mise en évidence de l'existence éventuelle d'une interaction transannulaire entre P^{IV} et N dans les cycles à huit chaînons reste un problème intéressant du point de vue de la réactivité chimique (Sharma & Vaidyanathaswamy, 1982) et mal résolu (Kalinin, Andrianov & Struchkov, 1975; Clardy, Milbrath & Verkade, 1977; Wolf, 1980). Par ailleurs la quaternisation de l'atome de P^{III} par réaction avec BH₃ conduit facilement à des adduits tétraédriques du phosphore qui peuvent présenter une interaction transannulaire P-N. Nous avons synthétisé le composé cité dans le titre par réaction du complexe H₃B←S(CH₃)₂ sur le phosphonite correspondant (Murillo, Contreras, Klaebe & Wolf, 1983). La structure moléculaire de ce composé déterminée par diffraction des rayons X est l'objet du présent article.

Partie expérimentale. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée: cristal de faibles dimensions (<0,25 mm). Mesures effectuées sur un diffractomètre à quatre cercles Syntex P2₁. Paramètres de la maille cristalline déterminés à partir du centrage de 15 réflexions. Spectre recueilli sur la partie asymétrique, 2θ_{max} = 47°. Réflexion de référence 103 stable durant l'enregistrement. 1318 réflexions indépendantes mesurées, 951 observées [$I \geq 2,5\sigma(I)$]. Valeurs maximales des indices $h_{\max} = \pm 11$, $k_{\max} = 7$, $l_{\max} = 12$. Les coordonnées du phosphore obtenues par interprétation de la fonction de Patterson du programme *SHELX76* (Sheldrick, 1976) ont été introduites dans le programme *DIRDIF* (Beurskens, Bosman, Doesburg, Gould, Van Den Hark & Prick, 1980) qui a révélé l'ensemble de la molécule. Paramètres affinés en utilisant *F*, par la méthode des moindres carrés de *SHELX76*. Coefficients des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Poids attribués, dans le dernier affinement, à chaque facteur de structure observé, calculés d'après le schéma de pondération $w = 1,517/[\sigma^2(F) + 0,000396F^2]$. Seules les coordonnées des atomes d'hydrogène liés au bore, révélés par synthèse de Fourier-différence, ont été affinées; les autres ont été placés en position calculée (1,08 Å de l'atome de carbone). Pour tous les hydrogènes, B_{eq} a été fixé à valeur 4,7 Å². $R_{\text{final}} = 0,039$; $wR = 0,038$.* Densité résiduelle maximum après synthèse de Fourier-différence finale = 0,15 e Å⁻³; $(\Delta/\sigma)_{\text{moyen}} = 0,9$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 1,48$; $S = 1,46$. Pas de correction pour extinction secondaire.

* Les listes des coordonnées des atomes d'hydrogène, les angles de torsion, les facteurs d'agitation thermique anisotrope et les facteurs de structure ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42244: 10 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.

Discussion. Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1 et les distances et angles interatomiques dans le Tableau 2. La Fig. 1 est une vue de la molécule.

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$) des atomes lourds et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalent

$$B_{\text{eq}} = \frac{8}{3}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
P(1)	1095 (2)	0	3370 (2)	3,2 (2)
O(2)	842 (6)	-1909 (12)	2479 (7)	4,8 (6)
O(3)	260 (6)	-257 (16)	4152 (5)	5,6 (6)
B(4)	1002 (17)	2615 (22)	2622 (16)	5,6 (11)
N(5)	-1903 (7)	-673 (14)	1573 (8)	4,2 (6)
C(6)	-1018 (8)	495 (21)	3769 (9)	5,5 (8)
C(7)	-1937 (9)	-900 (22)	2793 (9)	5,4 (8)
C(8)	-50 (8)	-1901 (22)	1207 (9)	5,2 (8)
C(9)	-1360 (9)	-2322 (18)	1115 (11)	5,2 (8)
C(10)	2589 (8)	-670 (16)	4563 (9)	3,4 (7)
C(11)	3163 (9)	-2564 (17)	4620 (9)	4,1 (7)
C(12)	4295 (10)	-3015 (22)	5613 (10)	5,2 (8)
C(13)	4856 (11)	-1576 (22)	6509 (11)	5,4 (9)
C(14)	4284 (10)	283 (29)	6444 (9)	6,2 (10)
C(15)	3183 (9)	772 (19)	5481 (9)	5,0 (8)
C(16)	-2548 (8)	935 (17)	818 (9)	3,8 (6)
C(17)	-3223 (8)	2410 (17)	1206 (9)	4,2 (7)
C(18)	-3889 (9)	3961 (20)	425 (10)	5,1 (8)
C(19)	-3893 (10)	4191 (21)	-741 (10)	5,5 (9)
C(20)	-3201 (10)	2849 (23)	-1103 (9)	5,6 (8)
C(21)	-2551 (9)	1222 (19)	-373 (8)	4,4 (7)

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

O(2)-P(1)	1,573 (5)	C(12)-C(11)	1,396 (9)
O(3)-P(1)	1,579 (4)	C(13)-C(12)	1,365 (10)
B(4)-P(1)	1,895 (8)	C(14)-C(13)	1,363 (12)
C(10)-P(1)	1,794 (6)	C(15)-C(14)	1,364 (9)
C(8)-O(2)	1,442 (7)	C(17)-C(16)	1,419 (8)
C(6)-O(3)	1,446 (7)	C(21)-C(16)	1,408 (8)
C(7)-N(5)	1,455 (7)	C(18)-C(17)	1,375 (9)
C(9)-N(5)	1,447 (8)	C(19)-C(18)	1,376 (9)
C(16)-N(5)	1,382 (7)	C(20)-C(19)	1,358 (10)
C(7)-C(6)	1,516 (9)	C(21)-C(20)	1,381 (10)
C(9)-C(8)	1,497 (9)	H(B4)-B(4)	0,974 (62)
C(11)-C(10)	1,386 (8)	H'(B4)-B(4)	1,116 (57)
C(15)-C(10)	1,388 (8)	H''(B4)-B(4)	1,173 (54)
O(3)-P(1)-O(2)	107,9 (3)	C(13)-C(12)-C(11)	120,3 (8)
B(4)-P(1)-O(2)	115,8 (4)	C(14)-C(13)-C(12)	119,4 (7)
B(4)-P(1)-O(3)	115,3 (5)	C(15)-C(14)-C(13)	121,6 (8)
C(10)-P(1)-O(2)	101,4 (3)	C(14)-C(15)-C(10)	120,0 (8)
C(10)-P(1)-O(3)	98,0 (2)	C(17)-C(16)-N(5)	121,9 (6)
C(10)-P(1)-B(4)	116,1 (4)	C(21)-C(16)-N(5)	121,8 (6)
C(8)-O(2)-P(1)	123,8 (4)	C(21)-C(16)-C(17)	116,3 (6)
C(6)-O(3)-P(1)	124,3 (4)	C(18)-C(17)-C(16)	120,9 (6)
C(9)-N(5)-C(7)	118,3 (6)	C(19)-C(18)-C(17)	121,7 (7)
C(16)-N(5)-C(7)	119,4 (5)	C(20)-C(19)-C(18)	118,0 (7)
C(16)-N(5)-C(9)	121,5 (5)	C(21)-C(20)-C(19)	122,5 (6)
C(7)-C(6)-O(3)	110,9 (6)	C(20)-C(21)-C(16)	120,4 (6)
C(6)-C(7)-N(5)	113,7 (5)	H(B4)-B(4)-P(1)	104,9 (36)
C(9)-C(8)-O(2)	111,2 (6)	H'(B4)-B(4)-P(1)	110,5 (32)
C(8)-C(9)-N(5)	114,2 (5)	H''(B4)-B(4)-P(1)	94,2 (30)
C(11)-C(10)-P(1)	123,2 (5)	H''(B4)-B(4)-H(B4)	113,3 (44)
C(15)-C(10)-P(1)	118,1 (5)	H''(B4)-B(4)-H'(B4)	116,6 (42)
C(15)-C(10)-C(11)	118,7 (6)		
C(12)-C(11)-C(10)	119,9 (7)		

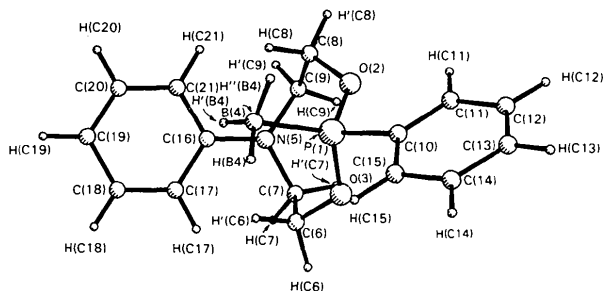


Fig. 1. Tracé de la molécule donné par le programme *PLUTO* (Motherwell & Clegg, 1978) et numérotation des atomes.

Le cycle dioxo-1,3 aza-6 phospho-2 cyclooctane adopte la forme couronne proche de la symétrie C_s ; les deux atomes d'hydrogène H'(C6), H(C8) et le groupement B(4)(H,H',H'') sont en position axiale et *cis*; ils sont donc en forte interaction stérique 1,3 diaxiale deux à deux. Cette forte interaction provoque 'l'ouverture' de la conformation couronne par éloignement des atomes de carbone C(6) et C(8); ce mouvement a pour effet de rapprocher l'atome de bore B(4) dans la direction de l'azote N(5) et du carbone C(16): ceci s'observe clairement à l'aide de modèles Dreiding.

L'atome d'azote est plan et la liaison N(5)–C(16) est fortement raccourcie: 1,382 (7) Å [N(5)–C(7) et N(5)–C(9) sont de 1,455 (7) et 1,447 (8) Å respectivement]; ceci indique une hybridation sp^2 de l'atome d'azote et une forte conjugaison du doublet p avec le système π du substituant phényle fixé sur l'azote N(5). L'atome d'azote N(5) présente donc une faible basicité de Lewis.

Acta Cryst. (1985). C41, 1316–1318

2-(4-Chloroanilino)-4-oxo-4,5-dihydro-3-furoic Acid Ethyl Ester, C₁₃H₁₂ClNO₄

BY KLAUS EICHHORN AND KARL F. FISCHER

Fachrichtung Kristallographie, Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken 11, Federal Republic of Germany

(Received 10 April 1984; accepted 24 September 1984)

Abstract. $M_r = 281.69$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 4.508$ (2), $b = 13.547$ (4), $c = 20.784$ (6) Å, $\beta = 97.61$ (4)°, $V = 1258.1$ (5) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.487$ Mg m⁻³, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 0.318$ mm⁻¹, $F(000) = 584$, room temperature, final $R = 0.039$ for 1571 reflections ($F \geq 3\sigma$, $\sin\theta/\lambda \leq 0.56$ Å⁻¹) and 220 refined parameters. The crystal structure consists of flat molecules stacked along (401).

0108-2701/85/091316-03\$01.50

La distance P(1)–N(5) = 3,293 (5) Å; la somme des rayons de van der Waals pour ces atomes est de 3,40 Å et la liaison P^{IV}–N: 1,8 Å.

Les points que nous venons de souligner nous incitent à conclure qu'il n'existe pas d'interaction transannulaire de Lewis entre azote et phosphore; le rapprochement de ces deux atomes provient des interactions axiales *cis* citées plus haut.

Nous remercions l'OCM d'Abidjan, Côte d'Ivoire, pour l'exécution des calculs, et le CONACYT (Mexique et la DCRI (France) pour l'aide financière.

Références

- BEURSKENS, P. T., BOSMAN, W. P., DOESBURG, H. M., GOULD, R. O., VAN DEN HARK, TH. E. M. & PRICK, P. A. J. (1980). *DIRDIF80. An Automatic Procedure for Phase Extension and Refinement of Difference Structure Factors*. Crystallography Laboratory, Toernooiveld, 6525 Ed Nijmegen, Les Pays-Bas.
- CLARDY, J. C., MILBRATH, D. S. & VERKADE, J. G. (1977). *Inorg. Chem.* **16**, 2135–2137.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- KALININ, A. E., ANDRIANOV, A. G. & STRUCKOV, YU. T. (1975). *Zh. Strukt. Khim.* **16**, 1041–1049.
- MOTHERWELL, W. D. S. & CLEGG, W. (1978). *PLUTO78*. Programme pour le dessin de structures cristallines et moléculaires. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- MURILLO, A., CONTRERAS, R., KLAEBE, A. & WOLF, R. (1983). *Heterocycles*, **20**, 1487–1489.
- SHARMA, R. K. & VAIDYANATHASWAMY, R. (1982). *J. Org. Chem.* **47**, 1741–1745.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- WOLF, R. (1980). *Pure Appl. Chem.* **52**, 1141–1150.

The heterocyclic ring is almost planar; an intramolecular H bridge closes a six-membered ring between the amino and carboxyl groups. Steric hindrance causes the phenyl ring to be turned through 23.9 (2)° out of the plane of the dihydrofuran.

Introduction. The base-catalysed reaction of 4-chloroacetoacetic ester with both alkyl and aryl isocyanates

© 1985 International Union of Crystallography