

The intensities were measured in the Regional Laboratory of Physicochemical Analysis and Structure Research, Jagiellonian University, Krakow. This work was supported by project R.P.II.10 from the MEN.

References

- ATHAR, M. H., BEGLEITER, A., JONSON, D., LOWN, J. W., McLAUGHLIN, L. & SIM, S. K. (1975). *Can. J. Chem.* **53**, 2891–2905.
- DERMER, O. C. & HAM, G. E. (1969). *Ethylenimine and Other Aziridines*, p.403. New York: Academic Press.
- GOLIŃSKI, J., MAKOSZA, M. & RYKOWSKI, A. (1983). *Tetrahedron Lett.* **24**, 3279–3280.
- HAYNES, J. W., MATTEK, E., MITLIN, N., BORKOVEC, A. B. & LINDING, O. H. (1976). *US Agric. Res. Serv. South Reg. Rep.* pp. 30–32.
- KÁLMÁN, A., CZUGLER, M. & ARGAY, GY. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 868–877.
- LOWN, J. W. & WEIR, G. (1978). *Can. J. Biochem.* **56**, 296–304.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- PNIEWSKA, B. & ANULEWICZ, R. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 1627–1630.
- PNIEWSKA, B. & ANULEWICZ, R. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 2198–2200.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Acta Cryst. (1990). **C46**, 420–422

Structure du Tris(éthylènediammonium) Bis(monohydrogénodiphosphate) Dihydrate

PAR S. KAMOUN, A. JOUINI ET M. DABBABI

Faculté des Sciences de Monastir, 5000 Monastir, Tunisie

ET A. DAOU

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, 3038 Sfax, Tunisie

(Reçu le 9 février 1989, accepté le 24 mai 1989)

Abstract. 3C₂H₁₀N₂²⁺·2HO₇P₂³⁻·2H₂O, *M_r* = 572.2, monoclinic, *P*₂₁/*n*, *a* = 11.860 (2), *b* = 6.463 (1), *c* = 14.997 (3) Å, β = 112.36 (1)°, *V* = 1063 (1) Å³, *Z* = 2, *D_m* = 1.716, *D_x* = 1.788 Mg m⁻³, λ(Ag Kα) = 0.5608 Å, μ = 0.228 mm⁻¹, *F*(000) = 604, *T* = 298 K, final *R* = 0.053 for 1797 unique reflexions. The P—O(*L*) bridge is unsymmetrical with P—O(*L*) distances of 1.584 (3) and 1.623 (3) Å, and a P—O—P angle of 132.2 (2)°. There is a short O—H⋯O hydrogen bond (2.493 Å) linking diphosphate groups into infinite chains. The ethylenediammonium groups are located in the channels delimited by monohydrogendiphosphate chains. N—H⋯O hydrogen bonding ensures the three-dimensional cohesion of the atomic arrangement.

Introduction. L'étude de [NH₃(CH₂)₂NH₃]₃[HP₂O₇]₂·2H₂O s'inscrit dans le cadre d'une étude systématique de l'interaction entre l'acide diphosphorique, H₄P₂O₇, avec l'éthylènediamine. Peu de travaux, dans ce domaine, sont signalés dans la littérature; on ne peut guère citer, pour les amines aliphatiques, que [C(NH₃)₃]₃HP₂O₇ (Adams & Ramdas, 1976) et [C(NH₃)₃]₄P₂O₇·H₂O (Adams & Ramdas, 1977). Dans le présent travail, nous décrivons la structure

crystalline du tris(éthylènediammonium) bis(monohydrogénodiphosphate) dihydrate.

Partie expérimentale. Dimensions du cristal: 0,12 × 0,15 × 0,17 mm; Philips PW1100; monochromateur: graphite; paramètres cristallins obtenus avec 25 réflexions (11 < θ < 14°); *D_m* par pycnométrie (bromobenzène). Domaine de mesure 3 à 30° (θ); type de balayage: ω; domaine de balayage: (1,2 + 0,2tgθ)°; vitesse de balayage 0,03° s⁻¹; réflexions de référence: 510, 510, 510, variation négligeable; temps total de mesure du fond continu: 10 s; nombre de réflexions mesurées: 3636 (± *h*, ± *k*, *l*), *h*_{max} = 20, *k*_{max} = 12, *l*_{max} = 25; correction de Lorentz-polarisation sur les 2170 réflexions indépendantes; aucune correction d'absorption. La structure a été déterminée par exploitation de la fonction de Patterson et synthèses de Fourier successives; ∑*w*[|*F_o*| - |*F_c*|]² minimisée; *w* = [σ(*I*)² + (*pI*)²]^{-1/2} avec *p* = 0,05 pour rendre ∑*w*Δ*F*² uniformément distribuée dans |*F_o*|. Les derniers cycles d'affinements par moindres carrées à matrices complètes sont effectués à l'aide de 1797 raies retenues correspondant à *F_o* > 3σ(*F*) et élimination de 15 raies fortes et mal mesurées telle que |*F_o* - *F_c*| > 10 dans une échelle de 0 à 1304; facteurs

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique équivalents B_{eq} (Å²) dans $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_3[\text{HP}_2\text{O}_7]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Les déviations standards sont données entre parenthèses.

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i a_j \beta_{ij}$$

	x	y	z	B_{eq}
P(1)	0,36099 (9)	0,0037 (2)	0,11072 (7)	1,21 (1)
P(2)	0,31132 (9)	0,1767 (2)	0,49110 (7)	1,25 (1)
O(E11)	0,2040 (3)	0,6735 (5)	0,4586 (2)	2,00 (5)
O(E12)	0,0045 (2)	0,5018 (5)	0,3635 (2)	2,15 (6)
O(E13)	0,1761 (2)	0,4947 (5)	0,3035 (2)	1,70 (5)
O(L12)	0,3171 (2)	0,7881 (4)	0,0521 (2)	1,59 (6)
O(E21)	0,3006 (3)	-0,0107 (5)	0,4235 (2)	2,08 (6)
O(E22)	0,0919 (2)	0,8151 (5)	0,0154 (2)	1,73 (5)
O(E23)	0,1750 (3)	0,6070 (5)	0,9108 (2)	1,84 (6)
O(W)	0,7614 (3)	0,6375 (5)	0,2861 (2)	2,84 (8)
N(1)	0,0953 (3)	0,1472 (5)	0,1686 (2)	1,62 (7)
N(2)	0,0008 (3)	0,6997 (5)	0,1500 (2)	1,65 (6)
N(3)	0,6094 (3)	0,6774 (6)	0,0898 (2)	1,79 (7)
C(1)	0,0354 (4)	0,0458 (6)	0,2272 (3)	1,77 (8)
C(2)	0,5547 (3)	0,3827 (6)	0,3254 (3)	1,60 (8)
C(3)	0,5397 (3)	0,4886 (7)	0,0522 (3)	1,67 (7)

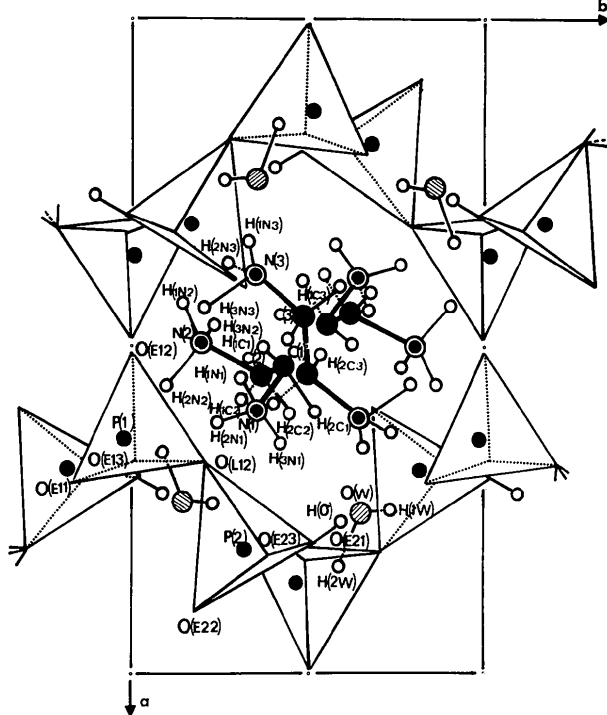


Fig. 1. Projection de la structure de $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_3[\text{HP}_2\text{O}_7]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur le plan ab .

de diffusion atomique et termes de dispersion: *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); programmes *SDP* (Enraf-Nonius, 1980); calculs effectués sur PDP 11/34. Coordonnées atomiques, coefficients de températures isotropes pour les atomes d'hydrogène, anisotropes pour les non-hydrogène, facteur d'échelle affinés, $\Delta/\sigma = 0,95$; $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,00$; extinction non affinée; $R = 0,053$; $wR = 0,056$; $S = 1,287$; $\Delta\rho_{\max} = 0,821 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ localisée au voisinage de l'atome de phosphore.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_3[\text{HP}_2\text{O}_7]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Les déviations standards sont données entre parenthèses.

Groupement monohydrogénodiphosphate							
P(1)	O(E11)	O(E12)	O(E13)	O(L12)			
O(E11)	1,507 (3)	2,510 (4)	2,504 (4)	2,502 (4)			
O(E12)	113,6 (2)	1,492 (3)	2,519 (5)	2,438 (4)			
O(E13)	112,2 (2)	106,9 (2)	1,511 (3)	2,519 (4)			
O(L12)	106,1 (2)	102,9 (2)	114,0 (2)	1,623 (3)			
P(2)	O(E21)	O(E22)	O(E23)	O(L12)			
O(E21)	1,554 (3)	2,451 (4)	2,509 (4)	2,490 (4)			
O(E22)	107,4 (2)	1,487 (3)	2,533 (5)	2,520 (4)			
O(E23)	111,1 (2)	116,8 (2)	1,487 (3)	2,447 (3)			
O(L12)	105,1 (2)	110,2 (2)	105,6 (2)	1,584 (3)			
P(1)—P(2)	2,933 (1)	P(1)—O(L12)—P(2)	132,2 (2)				
P(1)—O(L12)	1,623 (3)	P(2)—O(E21)—H(O)	116 (5)				
P(2)—O(L12)	1,584 (3)						
H(O)—O(E21)	0,71 (6)						
Liaisons hydrogène							
O(E21)—H(O)···O(E11)	0,71 (6)	H···O	1,79 (6)	O(N)···O	2,493	O(N)H···O	172 (7)
O(W)—H(W)···O(E23)	0,68 (5)		2,32 (6)		2,955		157 (2)
O(W)—H(W)···O(E12)	0,81 (5)		1,99 (5)		2,808		175 (5)
N(1)—H(1N1)···O(E22)	0,91 (4)		1,93 (3)		2,819		163 (4)
N(1)—H(2N1)···O(E13)	0,81 (4)		2,16 (4)		2,929		160 (4)
N(1)—H(3N1)···O(E13)	0,90 (5)		1,91 (4)		2,764		160 (4)
N(2)—H(1N2)···O(E13)	0,99 (4)		1,80 (4)		2,781		169 (4)
N(2)—H(2N2)···O(E23)	0,97 (5)		1,98 (5)		2,768		177 (5)
N(2)—H(3N2)···O(E22)	0,75 (6)		1,89 (5)		2,731		172 (5)
N(3)—H(1N3)···O(W)	0,96 (4)		1,87 (4)		2,819		167 (4)
N(3)—H(2N3)···O(E11)	0,76 (5)		2,03 (5)		2,781		174 (5)
N(3)—H(3N3)···O(E12)	0,87 (5)		1,87 (5)		2,726		165 (4)
Groupement éthylènediammonium							
N(1)—C(1)	1,476 (6)	N(1)—C(1)—C(2)	114,1 (3)				
N(2)—C(2)	1,468 (6)	N(2)—C(2)—C(1)	113,7 (3)				
N(3)—C(3)	1,462 (5)	N(3)—C(3)—C(3)	111,1 (3)				
C(1)—C(2)	1,495 (5)						
C(3)—C(3)	1,495 (8)						

Discussion. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique équivalents sont consignés dans le Tableau 1.* Les ions diphosphates sont liés entre eux par des liaisons par pont hydrogène: O(E21)—H(O)···O(E11), de courtes distances: 2,493 Å. Ceci donne lieu à quatre chaînes $[\text{HP}_2\text{O}_7]_{\infty}$, deux à deux centrosymétriques, se développant parallèlement à la direction **b** (Fig. 1). En s'enroulant autour des axes binaires 2_1 de la maille, ces chaînes délimitent des canaux de section $(3 \times 6) \text{ Å}^2$ au niveau du centre de symétrie placé à l'origine. Ces canaux renferment les molécules organiques. L'existence de ce pont hydrogène entraîne (Tableau 2):

(a) Une liaison P—O(E) plus longue que les deux autres dans le tétraèdre P(2)O₄, à cause de la localisation du proton engagé dans le pont hydrogène

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène, et des distances et des angles de valence impliquant ces atomes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52268: 18 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.

[P(2)—O(E21) = 1,554 (3) contre 1,487 (3) Å pour P(2)—O(E22) et P(2)—O(E23)].

(b) Une liaison P—O(L) dissymétrique 1,583 (3) et 1,623 (3) Å.

Ces constatations avaient déjà été observées dans $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Dumas, Galigne & Falgueirettes, 1973); alors que dans les sels: $[\text{C}(\text{NH}_3)_3]_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Adams & Ramdas, 1977), $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Averbuch-Pouchot, 1988) et $[\text{C}(\text{NH}_3)_3]_3\text{HP}_2\text{O}_7$ (Adams & Ramdas, 1976), la liaison P—O(L) est symétrique à cause respectivement de l'absence de proton et de sa délocalisation sur l'ensemble des atomes d'oxygène du groupement diphosphate.

La maille élémentaire renferme quatre molécules d'eau: chaque molécule est liée aux deux tétraèdres d'un même groupement $[\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}]$ par deux liaisons hydrogène du type: O(w)—H(1w)⋯O(E23) et O(w)—H(2w)⋯O(E12). Les groupements organiques

$[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, situés dans le canal, sont placés dans deux sites cristallographiques indépendants: une molécule centrosymétrique, l'autre en position générale. Les molécules organiques se lient aux anions $[\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}]$, des différentes chaînes, par des liaisons par pont hydrogène du type N—H⋯O, assurant la cohésion du réseau tridimensionnel.

Références

- ADAMS, J. M. & RAMDAS, V. (1976). *Acta Cryst.* B32, 3224–3227.
 ADAMS, J. M. & RAMDAS, V. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3654–3657.
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1988). *Acta Cryst.* C44, 2046–2048.
 DUMAS, Y., GALIGNE, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1623–1630.
 ENRAF-Nonius (1980). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)

Acta Cryst. (1990). C46, 422–425

Structures of Two Neolignans

BY ZE-YING ZHANG AND GUS J. PALENIK*

Center for Molecular Structure, Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville, Florida 32611, USA

AND SUNIL K. CHATTOPADHYAY AND KOPPAKA V. RAO*

Department of Medicinal Chemistry, College of Pharmacy, University of Florida, Gainesville, Florida 32610, USA

(Received 19 January 1989; accepted 15 May 1989)

Abstract. 11,12,13,14-Tetrahydro-12,13-dimethylcycloocta[1,2-*f*:3,4-*f'*]bis[1,3]benzodioxol-11-yl acetate (1), $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6$, $M_r = 382.412$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 9.393$ (1), $b = 11.395$ (3), $c = 17.888$ (5) Å, $V = 1914.6$ (7) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.327$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.68$ cm⁻¹, $F(000) = 808$, $T = 301$ K. Final R and wR for 1780 reflections with $F_o \geq 3\sigma(F_o)$ are 0.042 and 0.043. The dimethyl groups on the cyclooctadiene ring are equatorial and the eight-membered ring is in a twist-boat-chair conformation. The bond distances and angles are normal. 11,12,13,14-Tetrahydro-12,13-dimethyl-11,14-epoxycycloocta[1,2-*f*:3,4-*f'*]bis[1,3]benzodioxole (2), $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5$, $M_r = 338.359$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 6.659$ (2), $b = 11.358$ (2), $c = 21.307$ (4) Å, $V = 1611.5$ (6) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.394$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.74$ cm⁻¹, $F(000) = 712$, $T = 301$ K. Final R and wR for 1745 reflections with F_o

$\geq 3\sigma(F_o)$ are 0.032 and 0.036. The epoxide link distorts the eight-membered cyclooctadiene ring toward the twist-boat form. The two methyl groups are in the equatorial position.

Introduction. A number of dibenzocyclooctadiene-type neolignans have been isolated from plants and shown to have interesting and potentially useful biological activities [see Chattopadhyay & Rao (1987) for details and references]. A number of synthetic dibenzocyclooctadienes were prepared by Chattopadhyay & Rao (1987) as part of a study of structure *versus* biological activity. A crystal structure study was undertaken to establish unequivocally the stereochemistry of two of the derivatives.

Experimental. The cell constants and intensity measurements for both compounds were made with a Nicolet R3m diffractometer using graphite-monochromated molybdenum radiation. A sum-

* To whom correspondence should be addressed.