

like pair. There are no intermolecular distances significantly shorter than the sum of the relevant van der Waals radii.

The crystals of (2) showed a significant powder second-order harmonic generation for a fundamental wavelength of 1.064 μm but with poor reproducibility, the origin of which is under investigation. The UV spectrum of the isopropyl alcohol solution showed $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$ ($\epsilon = 21605$) and no absorption at λ longer than 298 nm. Such a short cut-off wavelength and a significant powder efficiency of (2) deviate substantially from the undesirable trade-off relationship between the two quantities commonly observed for second-order nonlinear organic materials (Itoh, Oono, Isogai & Kakuta, 1989). Further details of the optical properties of (2) will be reported elsewhere.

We thank Professor Sydney R. Hall of the University of Western Australia for many instructions for the use of *Xtal3.0*, and Drs Atsushi Kakuta and Yuzo Itoh of Hitachi Ltd for the measurement of the second-order harmonic generation and helpful

discussions. We are grateful to the Japanese Ministry of Education, Science and Culture for the Grant-in-Aid 02640384.

References

- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
 BOUCHEMMA, A., MCCABE, P. H. & SIM, G. A. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1469–1472.
 BOUCHEMMA, A., MCCABE, P. H. & SIM, G. A. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 671–674.
 Cambridge Structural Database (1991). Version 4.4. January 1991 update. Cambridge Crystallographic Data Centre, Univ. Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge, England.
 CHOI, C. S., SANTORO, A. & MARINKAS, P. L. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2934–2937.
 HALL, S. R. & STEWART, J. M. (1990). Editors. *XTAL3.0*. Univ. of Western Australia, Australia, and Maryland, USA.
 ITOH, Y., OONO, K., ISOGAI, M. & KAKUTA, A. (1989). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **170**, 259–272.
 KATRITZKY, A. R., MURUGAN, R., LUCE, H., CHEN, B. C., BREY, W. S. & ZERNER, M. C. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1701–1705.
 SIM, G. A. (1987). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 1118–1120.
 TRACY, D. J. (1976). *Synthesis*, pp. 467–468.
 ZANGRANDO, E., POGGI, G., GIUMANINI, A. G. & VERARDO, G. (1987). *J. Prakt. Chem.* **329**, 195–202.

Acta Cryst. (1992). **C48**, 1074–1076

2,8-Dioxo-2,8-diphenoxy-1,3,7,9-tetraaza-2 λ^5 ,8 λ^5 -diphosphatricyclo[7.3.0.0 3,7]dodekan

VON UDO ENGELHARDT UND BRIGITTE STROMBURG

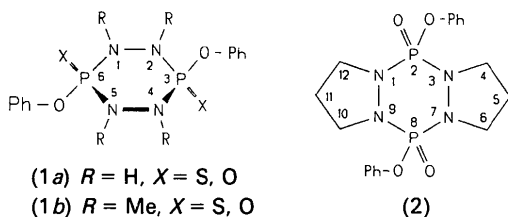
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstrasse 34–36, D-1000 Berlin 33, Deutschland

(Eingegangen am 8. Juli 1991; angenommen am 8. November 1991)

Abstract. 2,8-Diphenoxy-1,3,7,9-tetraaza-2 λ^5 ,8 λ^5 -diphosphatricyclo[7.3.0.0 3,7]dodecane 2,8-dioxide, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2$, $M_r = 420.346$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 6.995$ (2), $b = 14.902$ (5), $c = 9.803$ (4) Å, $\beta = 110.33$ (3)°, $V = 958$ (1) Å 3 , $Z = 2$, $D_x = 1.457 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.25 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 440$, $T = 293 \text{ K}$, $R = 0.054$ ($wR = 0.028$) for 1836 unique contributing reflections. The compound was synthesized in our laboratory for a comparison of its ring conformation with those of other 1,2,4,5-tetraaza-3 λ^5 ,6 λ^5 -phosphacyclohexanes. The saturated six-membered ring of the isolated *E* isomer adopts a chair conformation. The terminal O atoms at P are in equatorial positions, the phenoxy groups in axial positions. Bond distances: N—N 1.448 (3), P=O 1.454 (2), P—O 1.589 (2), P—N 1.671 (2) and 1.633 (3), N—C 1.472 (4) and 1.481 (3) Å.

Einleitung. Cyclische Dihydrazide vom Typ (1) besitzen in vielen Fällen eine Twist-Konformation. Dies hängt in großem Maße von der Raumbeanspruchung der Ringsubstituenten ab (Engelhardt & Stromburg, 1985; und die dort zitierte Literatur). *N*-Tetramethylierte Verbindungen liegen in den bisher untersuchten Fällen vom Typ (1b) stets in Twist-Konformation vor. Bei nicht *N*-methylierten Molekülen (1a) ist die Twist-Konformation nur dann begünstigt, wenn besonders sperrige Substituenten in 3,6-Stellung *cis* zueinander stehen. Der Effekt der Substituenten an den N-Atomen besteht in einer Aufweitung der Torsionswinkel um die N—N-Bindungen. Da diese Torsionswinkel in einer Twist-Konformation größer sind als in einer Sessel-Konformation, wird erstere durch Substituenten an den N-Atomen begünstigt. Sind die Substituenten dagegen Glieder eines anellierten Ringes, so ist der

Torsionswinkel eingeschränkt, und es ist bei kleinen Ringen eher eine Stabilisierung des Sessels zu erwarten (Engelhardt & Stromburg, 1985, 1987, 1989). Zur Prüfung der beschriebenen Einflüsse auf die Ringkonformation wurde die Titelverbindung (2) in unserem Laboratorium synthetisiert und ihre Struktur untersucht.



Experimentelles. Durch Umsetzung von Pyrazolidin mit Phenoxyphosphoryldichlorid in Gegenwart von Triethylamin als Base und weitere Reaktion des so gewonnenen 'Dihydrasids' mit Phenoxyphosphoryldichlorid in absol. THF erhält man ein Reaktionsgemisch, aus dem die Titelverbindung mit *n*-Hexan extrahiert werden kann. Aus THF kristallisieren farblose Stäbchen mit einem Schmelzpunkt von 497 K. Ungefähre Gitterparameter und Raumgruppe aus Drehkristall-, Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen, Kristallabmessungen $0,2 \times 0,5 \times 0,2$ mm, Volumen $0,02 \text{ mm}^3$. Automatisches Stoe-Vierkreis-Diffraktometer (ω -Abtastung) Graphitmonochromator, genaue Gitterparameter aus 33 Reflexen ($15 \leq \theta \leq 24^\circ$, Kleinste-Quadrate-Verfeinerung), Meßbereich $0 < h < 8$, $-18 < k < 18$, $-12 < l < 11$, $(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}} 0,639 \text{ \AA}^{-1}$, zwei Standard-Reflexe alle 90 Minuten (040, 002), keine Intensitätsabnahme während der Messung, 3261 Reflexe vermessen, davon 2086 kristallographisch unabhängig, 473 (22,7%) mit $I < 2\sigma(I)$ 'unbeobachtet', 223 davon mit $|F_o| > |F_c|$ wurden bei der Verfeinerung unter Minimalisierung von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ einbezogen. Keine Absorptionskorrektur. Die Lösung der Struktur mit direkten Methoden (Programm *MULTAN*; Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977) ergab sofort die Lagen aller Atome der asymmetrischen Einheit mit Ausnahme der H-Atome. Diese wurden mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Die Verfeinerung aller 172 Parameter einschließlich eines isotropen Extinktionsfaktors $g = 0,42$ (9) (Larson, 1967) und anisotropen Temperaturfaktoren (isotrope für H-Atome) unter Gewichtung mit $w = 1/[\sigma(F_o)]^2$ ergab $R = 0,054$, $wR = 0,028$ ($R_f = \sum |I - \langle I \rangle| / \sum I = 0,025$ für äquivalente Reflexe), maximales Δ/σ im letzten Verfeinerungszyklus $0,02$, Restelektronendichte $-0,37 < \Delta\rho < 0,41 \text{ e \AA}^{-3}$. Atomformfaktoren für die neutralen Atome (Cromer & Mann, 1968), für H-Atome (Stewart, Davidson & Simpson, 1965), f' und f'' für alle Atome außer H

aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1962, Bd III, S. 149), Programmsystem *XTAL2.6* (Hall & Stewart, 1989).

Tabelle 1. Atomkoordinaten und Mittelwerte der thermischen Parameter $U_{\text{äq}}$ (nach Hamilton, 1959) mit Standardabweichungen (Koordinaten $\times 10^4$, thermische Parameter $\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
P	4520 (1)	9426,8 (4)	1236,4 (7)	37,4 (4)
O(1)	3275 (3)	8750 (1)	1596 (2)	50 (1)
O(2)	6317 (3)	9840 (1)	2570 (1)	42 (1)
N(1)	3202 (3)	10329 (1)	413 (2)	37 (1)
N(2)	5611 (3)	9058 (1)	119 (2)	37 (1)
C(1)	7843 (4)	9262 (1)	3479 (2)	38 (2)
C(2)	9489 (5)	9047 (2)	3105 (3)	48 (2)
C(3)	10950 (5)	8485 (2)	3986 (3)	55 (2)
C(4)	10749 (5)	8149 (2)	5230 (3)	53 (2)
C(5)	9102 (5)	8383 (2)	5600 (3)	57 (3)
C(6)	7626 (5)	8947 (2)	4730 (3)	50 (2)
C(7)	2268 (5)	10921 (2)	1207 (3)	48 (2)
C(8)	6127 (5)	8362 (2)	-1894 (3)	50 (2)
C(9)	4778 (5)	8336 (2)	-966 (3)	48 (2)

Tabelle 2. Relevante Bindungsabstände (\AA) und -winkel ($^\circ$) und Interplanarwinkel um die Bindungen in den Ringen ($^\circ$)

P—O(1)	1,454 (2)	P—O(2)	1,589 (2)
P—N(1)	1,671 (2)	P—N(2)	1,633 (3)
N(1)—N(2)	1,448 (3)	N(1)—C(7)	1,472 (4)
N(2)—C(9)	1,481 (3)	C(7)—C(8)	1,526 (4)
C(8)—C(9)	1,522 (5)	O(2)—C(1)	1,419 (3)
Phenylring: C—C-Mittelwert: 1,369 (3); Bereich 1,363 (5) bis 1,373 (4)			
O(1)—P—O(2)	116,0 (1)	P—O(2)—C(1)	119,3 (1)
O(1)—P—N(1)	113,5 (1)	O(2)—C(1)—C(6)	118,5 (3)
O(1)—P—N(2)	112,8 (1)	O(2)—C(1)—C(2)	119,7 (2)
N(1)—P—N(2)	104,8 (1)	C(2)—C(1)—C(6)	121,8 (2)
O(2)—P—N(1)	103,4 (1)	O(2)—P—N(2)	105,2 (1)
P—N(1)—C(7)	119,9 (2)	P—N(2)—C(9)	124,6 (2)
P—N(1)—N(2)	113,1 (2)	P—N(2)—N(1)	119,2 (1)
N(2)—N(1)—C(7)	103,2 (2)	N(1)—N(2)—C(9)	109,4 (2)
Winkelsumme um N(1)	336,2 (4)	Winkelsumme um N(2)	353,2 (3)
Interplanarwinkel			
Phosphor-Hydrasin-Ring		Pyrazolidin-Ringe	
P—N(1)—N(2)—P	$\pm 56,2$ (1)	C(7)—N(1)—N(2)—C(9)	34,8 (2)
N(1)—N(2)—P—N(1)	$\mp 52,2$ (2)	N(1)—N(2)—C(9)—C(8)	-19,7 (2)
N(2)—P—N(1)—N(2)	$\pm 48,6$ (2)	N(2)—C(9)—C(8)—C(7)	-2,9 (2)
		C(9)—C(8)—C(7)—N(1)	23,6 (2)
		C(8)—C(7)—N(1)—N(2)	-35,2 (2)

Symmetrieoperation: (i) $1 - x, 2 - y, -z$.

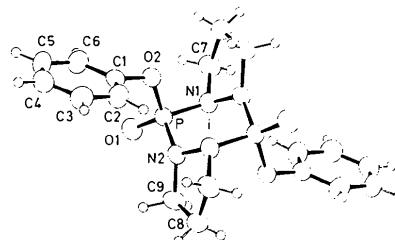


Fig. 1. Molekülgestalt und Nummerierungsschema für die asymmetrische Einheit. Die Nummerierung der H-Atome folgt dem Schema: H(2) bis H(6) an C(2) bis C(6), H(71), H(72) an C(7), H(81), H(82) an C(8), H(91), H(92) an C(9).

Diskussion. Tabelle 1 enthält die Lageparameter der Atome (ohne H-Atome), Tabelle 2 Bindungsabstände und -winkel.* Die asymmetrische Einheit wird durch ein halbes Molekül der Titelverbindung gebildet (Fig. 1). Es handelt sich um das zentrosymmetrische *E*-Isomere. Der gesättigte Heterocyclus besitzt eine Sessel-Konformation ähnlich wie die entsprechende Verbindung mit annellierten Sechsringen (Engelhardt & Stromburg, 1987) und das *trans*-Isomere des Dithio-Analogen und im Gegensatz zu dessen *cis*-Isomeren, das eine Twist-Konformation des zentralen anorganischen Rings besitzt (Engelhardt & Stromburg, 1985). Wie den Interplanarwinkeln um die Bindungen (Tabelle 2) zu entnehmen ist, besitzen die Pyrazolidin-Ringe die für Fünfringe übliche stark abgeflachte, nur schwach gewellte Konformation mit einem C—N—N—C-Torsionswinkel von nur 34,8 (1)°. Diese Einschränkung des Torsionswinkels um die N—N-Bindung führt auch zu einem relativ kleinen P—N—N—P-Torsionswinkel im anorganischen Heterocyclus: 55,3 (2)°, was erwartungsgemäß zur Stabilisierung der Sessel-Konformation dieses Ringes beiträgt. Der P...P-Abstand über den Ring hinweg ist mit 3,221 (1) Å wie in anderen Phosphor-Hydrazin-

* Die Liste der Atomkoordination der H-Atome und ihrer isotropen Temperaturfaktoren, der Bindungsabstände und -winkel im Phenylring und in den CH₂-Gruppen, der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren, und der beobachteten und berechneten Strukturparameter sind bei der British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 54836: 15 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF Aktenzeichen: BX0558]

Ringen deutlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien nach Bondi (1964) [man vergleiche die ausführliche Diskussion bei Engelhardt & Stromburg (1985)]. Die übrigen Bindungsabstände im Molekül entsprechen den Erwartungen und sind denen in den Verbindungen mit annellierten Sechsringen sehr ähnlich (Engelhardt & Stromburg, 1985, 1987). Besonders kurze intermolekulare Kontaktabstände finden sich in der Struktur nicht.

Wir danken Herrn Kollegen J. Fuchs für die freundliche Hilfe bei den Messungen. Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 ENGELHARDT, U. & STROMBURG, B. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 122–126.
 ENGELHARDT, U. & STROMBURG, B. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 170–172.
 ENGELHARDT, U. & STROMBURG, B. (1989). *Phosphorus Sulfur Silica*, **41**, 235–250.
 HALL, S. R. & STEWART, J. M. (1989). Herausg. *XTAL2.6 Users Manual*. Univ. Western Australia, Australia, und Maryland, VSta.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
 LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–665.
 MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England, und Louvain, Belgien.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1992). **C48**, 1076–1078

Structure of 3-(2-Hydroxyphenyl)propionic Acid

BY NOOR SHAHINA BEGUM,* MONIKA JAIN, S. CHANDRASEKHAR AND K. VENKATESAN

Department of Organic Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore-560 012, India

(Received 2 August 1991; accepted 29 October 1991)

Abstract. C₉H₁₀O₃, *M_r* = 166, monoclinic, *P2₁/c*, *a* = 8.248 (1), *b* = 5.145 (2), *c* = 19.724 (2) Å, β = 90.67 (1)°, *V* = 836.7 (3) Å³, *Z* = 4, *D_m* = 1.304, *D_x* = 1.317 g cm⁻³, Mo *Kα*, λ = 0.7107 Å, μ = 0.93 cm⁻¹, *F*(000) = 352.0, *T* = 293 K, *R* = 0.051 for 1117 sig-

nificant reflections. The crystal structure analysis of the title compound was undertaken in order to determine the proximity of the reacting groups, namely the —OH at C(1) and the —COOH at C(9), and to rationalize the intramolecular lactonization reaction taking place in solution. However, the geometry in the solid state is not favourable for the observed reactivity.

* Present address: Department of Chemistry, Central College, Bangalore University, Bangalore-560 001, India.