

- Krivdin, L. B. & Kalabin, G. A. (1982). *Zh. Org. Khim.* **18**, 2227–2228.  
 McCullough, J. M. & Marsh, R. E. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 41–45.  
 Marsh, R. E. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 458–462.  
 Montaudo, G., Finocchiaro, P. & Caccamese, S. (1973). *J. Org. Chem.* **38**, 170–172.  
 Pappalardo, G. C. & Pistara, S. (1972). *Tetrahedron*, **28**, 1611–1617.  
 Rigaku Corporation (1974). *AFC Diffractometer Control Software*. Rigaku Corporation, Tokyo, Japan.  
 Rissanen, K., Valkonen, J. & Virkki, L. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1644–1646.  
 Rolla, M. & Sanesi, M. (1962). *Ric. Sci. Parte 2 Sez. A*, pp. 29–45.  
 Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. of Cambridge, England.  
 Singh, P. & McKinney, J. D. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 210–212.  
 Stepien, A., Wajsman, E., Grabowski, M. J., Glinka, R. & Lecocq, S. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 2171–2173.  
 Villiers, P. A. & den Hertog, H. J. (1957). *Recl Trav. Chim.* **76**, 647–649.

*Acta Cryst.* (1995). **C51**, 1457–1459

## *o*-Phénylènediammonium Dihydrogèno-diphosphate

EL HASSANE SOUMHI ET TAHAR JOUINI

Département de Chimie, Faculté des Sciences,  
1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisia

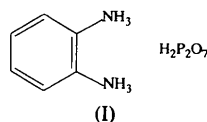
(Reçu le 10 novembre 1994, accepté le 3 janvier 1995)

### Abstract

The main feature of  $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  is the existence of  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  groups connected in pairs by strong hydrogen bonds. The pairs are further linked by hydrogen bonds to form infinite ribbons spreading parallel to the *a* axis.

### Commentaire

La synthèse de l'*o*-phénylènediammonium dihydrogèno-diphosphate (I) entre dans le cadre d'une étude systématique de l'interaction des diamines aromatiques avec l'acide diphosphorique. Nous décrivons dans ce travail la préparation et l'étude cristalline du diphosphate  $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Fig. 1). L'aspect essentiel à dégager de cet arrangement atomique (Fig. 2) est l'existence de groupements  $(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$  fortement liés entre eux par la liaison hydrogène (O31...O12, 2,497 Å) en paires. Chacune d'elles est liée à deux



voisines par quatre liaisons hydrogène O32...O11 (2,647 Å), en un ruban infini parallèle à la direction *a*. Ce type de ruban diffère des enchaînements d'unités diphosphates  $(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_n$  décrits précédemment dans

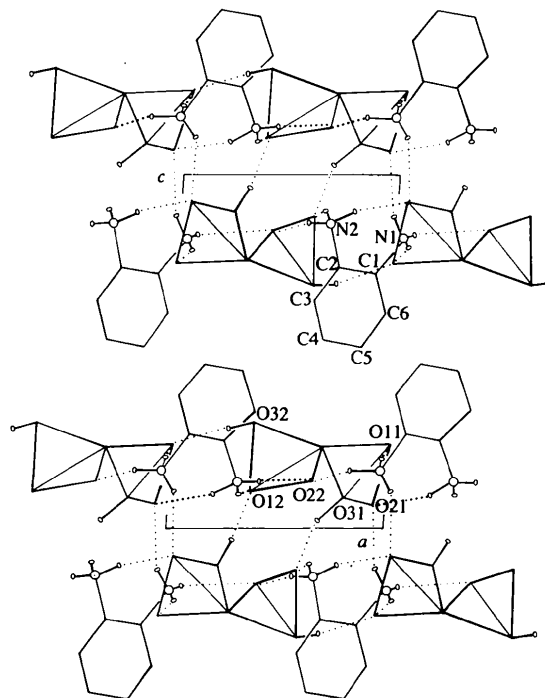


Fig. 1. Projection selon l'axe *b* de la structure de l'*o*-phénylènediammonium dihydrogènodiphosphate.

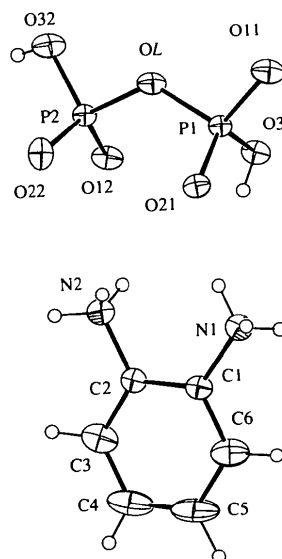


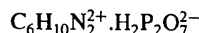
Fig. 2. Vue en perspective de l'unité asymétrique de  $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\cdot\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Les ellipsoïdes correspondent à 50% de probabilité et les atomes d'hydrogène sont représentés par des cercles de diamètres arbitraires.

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et (NH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Averbuch-Pouchot & Durif, 1992*a,b*) et de celui formé par l'association de deux chaînes (H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>n</sub> dans la structure de [NH<sub>3</sub>(CH)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>]H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Averbuch-Pouchot & Durif, 1993). Les principales caractéristiques géométriques des groupements inorganiques H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sont en bon accord avec celles des anions dans les différents diphosphates cités ci-dessus. La maille comprend aussi deux groupements organiques (NH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup> centrosymétriques. Ils sont connectés aux rubans [(H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> par des liaisons hydrogène N···O, de manière à former des couches parallèles au plan (001). Les distances N···O variant de 2,733 à 2,934 Å, ces liaisons sont plus faibles que celles (OH···O) dans les rubans.

### Partie expérimentale

L'acide diphosphorique est obtenu en faisant passer une solution concentrée de diphosphate de sodium Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> à travers une colonne de résine échangeuse d'ions de type Amberlite IR 120. Il est immédiatement neutralisé par addition d'une solution équimolaire d'*o*-phénylènediamine. La solution est ensuite filtrée et abandonnée à la température ambiante. Le mélange laisse déposer au bout de deux à trois jours des cristaux en forme de prismes tricliniques incolores.

#### Données cristallines



*M<sub>r</sub>* = 286,12

Triclinique

*P* $\bar{1}$

*a* = 7,2169 (5) Å

*b* = 7,2821 (6) Å

*c* = 11,5524 (2) Å

$\alpha$  = 82,154 (10)°

$\beta$  = 87,096 (10)°

$\gamma$  = 64,494 (10)°

*V* = 542,80 (6) Å<sup>3</sup>

*Z* = 2

*D<sub>x</sub>* = 1,751 Mg m<sup>-3</sup>

Mo *K*α radiation

$\lambda$  = 0,71069 Å

Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions

$\theta$  = 14–16°

$\mu$  = 0,429 mm<sup>-1</sup>

*T* = 293 (2) K

Prisme

0,4 × 0,4 × 0,2 mm

Incolore

#### Collection des données

Diffractionmètre CAD-4

Balayage  $\omega/2\theta$

Correction d'absorption:  
aucune

2019 réflexions mesurées

1920 réflexions indépendantes

1767 réflexions observées  
[*I* > 2σ(*I*)]

*R*<sub>int</sub> = 0,0094

$\theta_{\max}$  = 24,97°

*h* = -8 → 8

*k* = -8 → 8

*l* = 0 → 13

2 réflexions de référence

fréquence: 120 min

variation d'intensité:

0,93%

#### Affinement

Affinement à partir des *F*<sup>2</sup>

*R*[*F*<sup>2</sup> > 2σ(*F*<sup>2</sup>)] = 0,0280

*wR*(*F*<sup>2</sup>) = 0,0801

*S* = 2,925

1920 réflexions

(Δ/σ)<sub>max</sub> = 0,013

Δρ<sub>max</sub> = 0,217 e Å<sup>-3</sup>

Δρ<sub>min</sub> = -0,481 e Å<sup>-3</sup>

Correction d'extinction:

aucune

202 paramètres

Tous les paramètres des

atomes d'hydrogène

affinés

*w* = 1/[σ<sup>2</sup>(*F<sub>c</sub>*<sup>2</sup>) + (0,0165*P*)<sup>2</sup>]

où *P* = (*F<sub>o</sub>*<sup>2</sup> + 2*F<sub>c</sub>*<sup>2</sup>)/3

Facteurs de diffusion des

*International Tables for*

*Crystallography* (1992,

Tome C, Tableaux 4.2.6.8

et 6.1.1.4)

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents* (Å<sup>2</sup>)

$$U_{eq} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}a_i^*a_j^*a_i.a_j.$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
P1	0,86587 (6)	0,33286 (7)	0,15638 (4)	0,0145 (2)
P2	0,50560 (6)	0,25518 (7)	0,18828 (4)	0,0146 (2)
O11	1,0080 (2)	0,3423 (2)	0,2422 (1)	0,0227 (3)
O21	0,9495 (2)	0,1831 (2)	0,0691 (1)	0,0204 (3)
O31	0,7445 (2)	0,5554 (2)	0,0941 (1)	0,0202 (3)
OL	0,6980 (2)	0,2798 (2)	0,2344 (1)	0,0182 (3)
O12	0,3849 (2)	0,4398 (2)	0,1032 (1)	0,0214 (3)
O22	0,5795 (2)	0,0527 (2)	0,1423 (1)	0,0246 (3)
O32	0,3868 (2)	0,2568 (2)	0,3052 (1)	0,0234 (3)
N1	1,0260 (3)	0,2418 (3)	0,8261 (1)	0,0194 (3)
N2	0,6808 (3)	0,1425 (3)	0,8677 (1)	0,0199 (3)
C1	0,9102 (3)	0,2302 (3)	0,7300 (2)	0,0189 (4)
C2	0,7395 (3)	0,1898 (3)	0,7489 (2)	0,0188 (4)
C3	0,6258 (3)	0,1938 (3)	0,6549 (2)	0,0297 (5)
C4	0,6852 (4)	0,2329 (4)	0,5426 (2)	0,0404 (6)
C5	0,8576 (4)	0,2691 (4)	0,5236 (2)	0,0420 (6)
C6	0,9696 (4)	0,2692 (3)	0,6171 (2)	0,0315 (5)
HO31	0,704 (4)	0,556 (4)	0,032 (2)	0,046 (8)
HO32	0,273 (4)	0,271 (4)	0,291 (2)	0,049 (8)

Tableau 2. *Paramètres géométriques* (Å, °)

P1—O11	1,490 (1)	N1—C1	1,456 (2)
P1—O21	1,498 (1)	N2—C2	1,456 (2)
P1—O31	1,560 (1)	C1—C6	1,384 (3)
P1—OL	1,621 (1)	C1—C2	1,385 (3)
P2—O12	1,500 (1)	C2—C3	1,384 (3)
P2—O22	1,499 (1)	C3—C4	1,376 (3)
P2—O32	1,562 (1)	C4—C5	1,380 (4)
P2—OL	1,600 (1)	C5—C6	1,382 (3)
O11—P1—O21	119,48 (7)	P2—OL—P1	127,26 (8)
O11—P1—O31	106,99 (8)	C6—C1—C2	119,9 (2)
O21—P1—O31	110,83 (8)	C6—C1—N1	118,2 (2)
O11—P1—OL	105,36 (7)	C2—C1—N1	121,9 (2)
O21—P1—OL	107,79 (7)	C3—C2—C1	120,0 (2)
O31—P1—OL	105,41 (7)	C3—C2—N2	120,2 (2)
O12—P2—O22	115,44 (8)	C1—C2—N2	119,8 (2)
O12—P2—O32	110,94 (8)	C4—C3—C2	120,0 (2)
O22—P2—O32	111,50 (8)	C3—C4—C5	120,1 (2)
O12—P2—OL	108,84 (7)	C4—C5—C6	120,2 (2)
O22—P2—OL	109,24 (7)	C1—C6—C5	119,8 (2)
O32—P2—OL	99,69 (7)		

Tableau 3. *Distances et liaisons hydrogène* (Å, °)

<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D—H···A</i>
O31—HO31···O12 <sup>i</sup>	0,79 (3)	1,71 (3)	2,497 (2)	179 (3)
O32—HO32···O11 <sup>ii</sup>	0,81 (3)	1,85 (3)	2,647 (2)	170 (3)
N1—H1N1···O11 <sup>iii</sup>	0,90 (3)	2,03 (3)	2,930 (2)	172 (2)
N1—H2N1···O22 <sup>iv</sup>	0,94 (2)	1,79 (2)	2,733 (2)	176 (2)
N1—H3N1···O21 <sup>v</sup>	0,90 (3)	1,97 (3)	2,843 (2)	163 (2)
N2—H1N2···O22 <sup>vi</sup>	0,93 (3)	1,91 (3)	2,816 (2)	164 (2)
N2—H2N2···O21 <sup>vii</sup>	0,86 (2)	1,93 (2)	2,748 (2)	161 (2)
N2—H3N2···O12 <sup>viii</sup>	0,89 (2)	2,16 (2)	2,934 (2)	144 (2)

Codes de symétrie: (i) 1 - *x*, 1 - *y*, -*z*; (ii) *x* - 1, *y*, *z*; (iii) 2 - *x*, 1 - *y*, 1 - *z*; (iv) 2 - *x*, -*y*, 1 - *z*; (v) *x*, *y*, 1 + *z*; (vi) 1 - *x*, -*y*, 1 - *z*; (vii) 1 - *x*, 1 - *y*, 1 - *z*.

La largeur de balayage est (0,7 + 0,35 tgθ)°. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. La structure a été résolue par les méthodes directes puis affinée par la méthode des moindres carrés.

Collection des données: *CAD-4 Software* (Enraf-Nonius, 1989). Affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 Software*. Réduction des données: *MolEN* (Fair, 1990). Programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). Programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène et des distances et angles des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: DU1108). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

## Références

- Averbuch-Pouchot, M. T. & Durif, A. (1992a). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29**, 191–198.  
 Averbuch-Pouchot, M. T. & Durif, A. (1992b). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29**, 411–418.  
 Averbuch-Pouchot, M. T. & Durif, A. (1993). *C. R. Acad. Sci.* **316**, 187–192.  
 Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.  
 Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.  
 Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. de Göttingen, Allemagne.  
 Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. de Göttingen, Allemagne.

*Acta Cryst.* (1995). **C51**, 1459–1460

## 2,3-Benzo-11-(2-cyanoethyl)-1,4-dioxo-7,11,15-triazacycloheptadec-2-ene-6,16-dione–Water (1/1)

GEETA HUNDAL,† MANINDER SINGH HUNDAL, SUBODH KUMAR AND HARJIT SINGH

*Department of Chemistry, Guru Nanak Dev University, Amritsar, India*

JULIANA SANZ-APARICIO

*Departamento de Cristalografía, Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC, Serrano 119, E-28006, Madrid, Spain*

(Received 1 November 1994; accepted 9 January 1995)

## Abstract

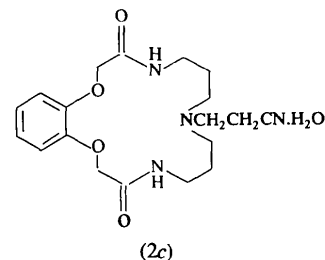
The structure of the title compound,  $C_{19}H_{26}N_4O_4 \cdot H_2O$ , with a water molecule in the cavity of the macrocycle, is an example of a solvent(water)–liariat macrocycle com-

† Present address: Departamento de Cristalografía, Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC, Serrano 119, E-28006, Madrid, Spain.

plex where the macrocycle binds the solvent strongly. The cyanoethyl side chain does not interact with the water molecule, showing that solvent–macrocycle interactions can also affect the thermodynamic properties of the side chain of the macrocyclic ring.

## Comment

The selective receptor properties of ionophores are greatly affected by the number and nature of heteroatoms, their placement in the structural periphery of the ionophore, their spatial disposition, the flexibility of various functional units and the molecular skeleton (Lehn, 1973; Bajaj & Poonia, 1988; Fenton, 1987). In ionophores containing O atoms as ligating sites, the oxygen may be present as ether, ester, carbonyl and amide. The amide unit has a special role, mainly as a result of its ability to bind the metal ion through N or O atoms, delocalizing the lone-electron pair of nitrogen with the C=O unit. This makes the oxygen more negative than other types of O atoms encountered in the ionophores. Delocalization enables the ionophore to acquire a more rigid spatial disposition as compared with other oxygen-based ionophores. The role of cooperative binding of the side arm to the guest cation in enhancing the selectivity and transport abilities in lariat ethers is well documented (Gokel, 1992; Tsukube, Adachi & Morosawa, 1989, 1991; Dishong, Diamond, Cinaman & Gokel, 1983; Arnold, Echegoyen & Gokel, 1987). In a few C-pivoted lariat ethers (Dishong *et al.*, 1983), some lowering of cation-complexation ability, but not transport efficiency, has been attributed to strong solvation (hydrogen bonding), with the assistance of the side arm resulting in partial blocking of the cavity. It has been found that placement on the macrocyclic ring of an arm incapable of donation to a ring-bound cation generally reduces the binding. However, as the lipophilicity of the side chain increases, irrespective of the availability of donor groups on the ring, the extraction constants rise. In order to investigate the mode of solvation and the role of any appendage on solvation, the crystal structure of the title compound (2c) has been solved (Fig. 1).



All bond distances and angles are as expected (Table 2). The compound is comparable to a substituted coronand having a cavity with five potential donors, *i.e.* O1, O2, N1, N2 and N3, deviating significantly from a planar arrangement. Torsion angles (Table 2) show that