

Table 2. Selected geometric parameters (Å, °) for (I) and (II)

(I)			
O(1)—C(9)	1.367 (3)	O(1)—C(2)	1.436 (4)
O(4)—C(4)	1.228 (4)	O(7)—C(7)	1.353 (4)
C(3)—C(4)	1.497 (4)	C(3)—C(2)	1.502 (5)
C(4)—C(10)	1.454 (4)	C(5)—C(6)	1.371 (5)
C(5)—C(10)	1.393 (4)	C(6)—C(7)	1.401 (4)
C(7)—C(8)	1.377 (4)	C(8)—C(9)	1.382 (4)
C(9)—C(10)	1.399 (4)		
(II)			
O(1)—C(2)	1.389 (6)	C(2)—C(20)	1.501 (7)
O(4)—C(4)	1.223 (6)	C(4)—C(10)	1.464 (6)
O(7)—C(11)	1.416 (6)	C(5)—C(10)	1.396 (7)
O(12B)—C(12)	1.313 (6)	C(7)—C(8)	1.379 (6)
C(2)—C(3)	1.442 (9)	C(9)—C(10)	1.389 (6)
C(3)—C(4)	1.501 (7)	C(11)—C(12)	1.499 (7)
C(5)—C(6)	1.361 (7)	C(20)—C(21)	1.369 (8)
C(6)—C(7)	1.397 (7)	C(21)—C(22)	1.385 (9)
C(8)—C(9)	1.397 (6)	C(23)—C(24)	1.332 (12)
O(1)—C(9)	1.367 (5)	C(13)—C(14)	1.464 (11)
O(7)—C(7)	1.372 (5)	C(20)—C(25)	1.376 (8)
O(12A)—C(12)	1.194 (6)	C(22)—C(23)	1.356 (10)
O(12B)—C(13)	1.456 (7)	C(24)—C(25)	1.369 (10)
O(7)—C(11)—C(12)	107.3 (4)	O(12A)—C(12)—O(12B)	125.1 (4)
O(12A)—C(12)—C(11)	125.1 (5)	O(12B)—C(12)—C(11)	109.8 (4)
O(12B)—C(13)—C(14)	110.1 (6)	C(2)—C(20)—C(21)	120.8 (5)
C(2)—C(20)—C(25)	120.1 (5)	C(21)—C(20)—C(25)	119.1 (5)
C(20)—C(21)—C(22)	119.6 (5)	C(21)—C(22)—C(23)	119.8 (6)
C(22)—C(23)—C(24)	120.8 (7)	C(23)—C(24)—C(25)	120.6 (7)
C(20)—C(25)—C(24)	120.0 (6)		

The structures of (I) and (II) were solved by direct methods and refined by full-matrix least squares. The phenyl ring in (I) shows disorder over two positions, denoted *a* and *b*, with an assumed occupancy of 0.5 for each. All H-atom parameters in (I) and (II) were refined, with the exception of the H atoms attached to the disordered phenyl rings in (I) and the H atoms bonded to C(2) and C(3) in (II), which were refined with isotropic displacement parameters using a riding model. The absorption correction applied to the data for (II) was not calculated using a crystal-based method due to a lack of strong reflections at high values of  $\chi$  suitable for  $\psi$ -scans, and as the crystal used was in the form of a thin needle, it was difficult to index the faces for an analytical correction.

Data collection, cell refinement and data reduction: Siemens P3/P4 data collection software (PC version). Structure solution and refinement, molecular graphics and preparation of material for publication: *SHELXTL/PC* (Sheldrick, 1990).

The authors would like to thank the Malaysian Government and the Universiti Sains Malaysia for research grant R & D No. 123/3417/2201. One of us (EK) is indebted to the Universiti Sains Malaysia for an award under the Visiting Professorship Programme.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the IUCr (Reference: AB1213). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

## References

- Cantrell, J. S. & Stalzer, R. A. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 983–984.  
Cantrell, J. S., Stalzer, R. A. & Becker, T. L. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 154–161.

- Ertan, R. (1981a). *J. Fac. Pharm. (Ankara)*, **11**, 9–22.  
Ertan, R. (1981b). *J. Fac. Pharm. (Ankara)*, **11**, 160–171.  
Kaneda, M., Iitaka, Y. & Shibata, S. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2827–2832.  
Koh, L. L. & Ng, A. S. (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 105–107.  
Mariezcurrena, R. A. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2322–2324.  
Sheldrick, G. M. (1990). *SHELXTL/PC User's Manual*. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.  
Shoja, M. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 517–519.  
Tomlin, D. W. & Cantrell, J. S. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 519–521.  
Ugozzoli, F. (1987). *Comput. Chem.* **11**, 109–120.

*Acta Cryst.* (1995). **C51**, 1883–1885

## Orthophénylènediammonium Bis(dihydrogénophosphate)

EL HASSANE SOUMHI ET TAHAR JOUINI

*Département de Chimie, Faculté des Sciences, 1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisie*

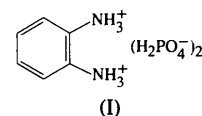
(Reçu le 20 décembre 1994, accepté le 22 mars 1995)

## Abstract

The structure of 2-ammonioanilinium bis(dihydrogenphosphate),  $C_6H_{10}N_2^{2+} \cdot 2H_2PO_4^-$ , consists of alternating and imbricated sheets of phosphate anions and organic cations linked by hydrogen bonds.

## Commentaire

L'étude de l'interaction de la base 1,2-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> avec les différents acides phosphoriques, nous a permis de préparer les phosphates organiques (1,2-NH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et (1,2-NH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>·2H<sub>2</sub>O (Soumhi & Jouini, 1995*a,b*). Dans ce travail, nous décrivons la structure cristalline d'un nouveau phosphate de la même base, (1,2-NH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, (I).



La Fig. 1 montre en projection parallèlement à l'axe *a*, une alternance de couches inorganiques (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> et organiques (NH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup> imbriquées. Chaque anion (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> est connecté à trois de ces voisins dans la couche par des liaisons hydrogène fortes [O...O 2,546 (2), 2,568 (2), 2,584 (2) et 2,667 (2) Å]. Les caractéristiques géométriques de ces anions concordent avec celles de (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> dans la structure de (1,4-

HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Soumhi, Driss & Jouini, 1994). Les cations organiques ne forment aucune liaison entre eux mais sont connectés par des liaisons d'hydrogène aux deux couches inorganiques qui les encadrent, la cohésion de la structure est ainsi assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons H. Sur les six liaisons N—H...O, une seule est forte [N...O 2,652(3) Å] (Blessing, 1986; Brown, 1976). Les distances N...O des cinq autres varient de 2,818(3) à 2,923(3) Å.

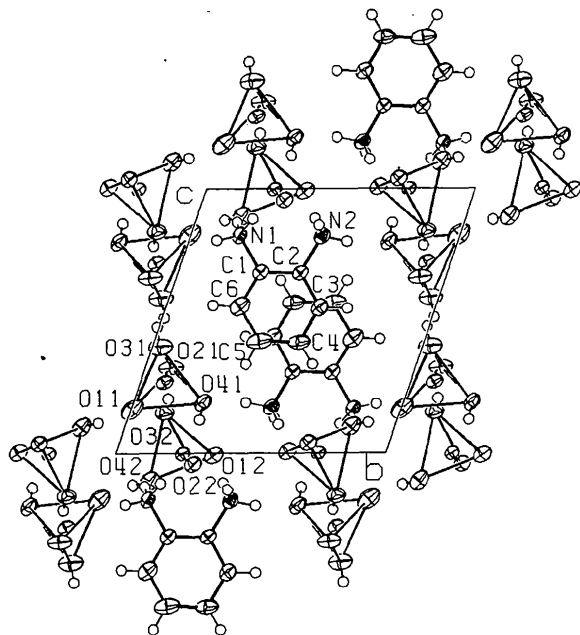
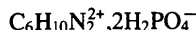


Fig. 1. Projection selon l'axe *a* de la structure de (1,2-NH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Les ellipsoïdes thermiques correspondent à 50% de probabilité. Les atomes d'H sont représentés par des petits cercles de diamètres arbitraires.

## Partie expérimentale

L'orthophénylènediammonium bis(dihydrogénophosphate) a été obtenu par évaporation lente d'une solution aqueuse contenant des quantités stoechiométriques d'orthophénylènediamine et d'acide phosphorique.

### Données cristallines



*M<sub>r</sub>* = 304,13

Triclinique

*P* $\bar{1}$

*a* = 6,7156 (5) Å

*b* = 9,8164 (7) Å

*c* = 10,0980 (5) Å

$\alpha$  = 66,884 (4)°

$\beta$  = 73,282 (5)°

$\gamma$  = 73,301 (6)°

*V* = 574,76 (7) Å<sup>3</sup>

*Z* = 2

*D<sub>x</sub>* = 1,757 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°

$\mu$  = 0,417 mm<sup>-1</sup>

*T* = 293 (2) K

Prisme

0,4 × 0,4 × 0,3 mm

Incolore

### Collection des données

Diffractomètre CAD-4

Balayage  $\omega/2\theta$

Pas de correction

d'absorption

2133 réflexions mesurées

2007 réflexions

indépendantes

1817 réflexions observées

[*I* > 2σ(*I*)]

*R*<sub>int</sub> = 0,0076

$\theta_{\max}$  = 24,96°

*h* = -7 → 7

*k* = -10 → 11

*l* = 0 → 11

2 réflexions de référence

fréquence: 120 min

variation d'intensité:

1,57%

### Affinement

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

*R*[*F*<sup>2</sup> > 2σ(*F*<sup>2</sup>)] = 0,0304

*wR*(*F*<sup>2</sup>) = 0,0793

*S* = 1,112

2007 réflexions

220 paramètres

Tous les paramètres des

atomes d'hydrogène

affinés

*w* = 1/[σ<sup>2</sup>(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup>) + (0,0361*P*)<sup>2</sup>

+ 0,5395*P*]

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

(Δ/σ)<sub>max</sub> = -0,055

Δρ<sub>max</sub> = 0,442 e Å<sup>-3</sup>

Δρ<sub>min</sub> = -0,277 e Å<sup>-3</sup>

Correction d'extinction:

SHELXL93 (Sheldrick, 1993)

Coefficient d'extinction:

0,038 (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 ou isotrope équivalents (Å<sup>2</sup>)

*U*<sub>iso</sub> pour les atomes d'hydrogène, *U*<sub>éq</sub> = (1/3)Σ<sub>*i*</sub>Σ<sub>*j*</sub>*U*<sub>*ij*</sub>*a*<sub>*i*</sub><sup>2</sup>*a*<sub>*j*</sub><sup>2</sup> pour les autres.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>éq</sub> / <i>U</i> <sub>iso</sub>
P1	0,66386 (8)	0,09049 (6)	0,27561 (6)	0,0248 (2)
P2	0,22091 (8)	0,25001 (6)	-0,00062 (6)	0,0212 (2)
O11	0,7737 (3)	0,0043 (2)	0,1727 (2)	0,0439 (5)
O21	0,4284 (2)	0,0966 (2)	0,3310 (2)	0,0386 (4)
O31	0,7762 (3)	0,0295 (2)	0,4087 (2)	0,0466 (5)
O41	0,6936 (3)	0,2584 (2)	0,1965 (2)	0,0336 (4)
O12	0,3284 (3)	0,3667 (2)	-0,0080 (2)	0,0319 (4)
O22	0,0050 (2)	0,3015 (2)	-0,0404 (2)	0,0288 (4)
O32	0,1893 (3)	0,1302 (2)	0,1581 (2)	0,0355 (4)
O42	0,3778 (3)	0,1628 (2)	-0,1035 (2)	0,0331 (4)
N1	0,8136 (3)	0,1797 (2)	0,8276 (2)	0,0285 (4)
N2	0,6625 (3)	0,4845 (2)	0,8222 (2)	0,0273 (4)
C1	0,7918 (3)	0,3034 (2)	0,6884 (2)	0,0234 (4)
C2	0,7213 (3)	0,4511 (2)	0,6861 (2)	0,0216 (4)
C3	0,7042 (4)	0,5674 (3)	0,5541 (3)	0,0313 (5)
C4	0,7552 (4)	0,5347 (3)	0,4259 (3)	0,0395 (6)
C5	0,8211 (4)	0,3870 (3)	0,4293 (3)	0,0416 (6)
C6	0,8393 (4)	0,2705 (3)	0,5607 (3)	0,0336 (5)
HO31	0,708 (5)	-0,007 (4)	0,483 (4)	0,05 (1)
HO32	0,270 (6)	0,125 (4)	0,212 (4)	0,07 (1)
HO41	0,802 (5)	0,269 (3)	0,127 (3)	0,052 (9)
HO42	0,330 (6)	0,105 (4)	-0,118 (4)	0,07 (1)
H1N1	0,860 (5)	0,207 (3)	0,887 (3)	0,047 (8)
H2N1	0,685 (6)	0,153 (4)	0,876 (4)	0,060 (9)
H3N1	0,907 (6)	0,101 (4)	0,808 (4)	0,07 (1)
H1N2	0,763 (5)	0,460 (3)	0,863 (3)	0,040 (8)
H2N2	0,619 (5)	0,585 (4)	0,803 (3)	0,047 (8)
H3N2	0,538 (5)	0,436 (4)	0,889 (4)	0,062 (9)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

P1—O11	1,494 (2)	P1...P1 <sup>ii</sup>	4,327 (1)
P1—O21	1,510 (2)	N1—C1	1,465 (3)
P1—O31	1,557 (2)	N2—C2	1,456 (3)
P1—O41	1,568 (2)	C1—C6	1,378 (3)
P2—O12	1,488 (2)	C1—C2	1,383 (3)

P2—O22	1,508 (2)	C2—C3	1,382 (3)
P2—O32	1,570 (2)	C3—C4	1,381 (4)
P2—O42	1,572 (2)	C4—C5	1,378 (4)
P1...P2	4,213 (1)	C5—C6	1,380 (4)
P1...P2'	4,262 (1)		
O11—P1—O21	116,9 (1)	O32—P2—O42	106,3 (1)
O11—P1—O31	109,8 (1)	C6—C1—C2	120,6 (2)
O21—P1—O31	109,4 (1)	C6—C1—N1	119,3 (2)
O11—P1—O41	108,7 (1)	C2—C1—N1	120,1 (2)
O21—P1—O41	106,5 (1)	C3—C2—C1	119,8 (2)
O31—P1—O41	104,8 (1)	C3—C2—N2	119,8 (2)
O12—P2—O22	118,11 (9)	C1—C2—N2	120,3 (2)
O12—P2—O32	111,11 (9)	C4—C3—C2	119,5 (2)
O22—P2—O32	104,97 (9)	C5—C4—C3	120,3 (2)
O12—P2—O42	106,21 (9)	C4—C5—C6	120,3 (2)
O22—P2—O42	109,55 (9)	C1—C6—C5	119,3 (2)

Codes de symétrie: (i)  $1+x, y, z$ ; (ii)  $1-x, -y, 1-z$ .

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

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O31—HO31...O21 <sup>i</sup>	0,76 (3)	1,82 (3)	2,584 (2)	173 (4)
O41—HO41...O22 <sup>ii</sup>	0,85 (3)	1,83 (3)	2,667 (2)	171 (3)
O32—HO32...O21	0,85 (4)	1,72 (4)	2,568 (2)	174 (3)
O42—HO42...O11 <sup>iii</sup>	0,80 (4)	1,75 (4)	2,546 (2)	172 (4)
N1—H1N1...O22 <sup>iv</sup>	0,90 (3)	1,95 (3)	2,825 (3)	163 (3)
N1—H2N1...O42 <sup>v</sup>	0,92 (4)	1,99 (4)	2,845 (3)	154 (3)
N1—H3N1...O11 <sup>vi</sup>	0,89 (4)	2,12 (4)	2,840 (3)	137 (3)
N2—H1N2...O22 <sup>vii</sup>	0,82 (3)	2,06 (3)	2,818 (3)	152 (3)
N2—H2N2...O41 <sup>viii</sup>	0,90 (3)	2,22 (3)	2,923 (3)	135 (2)
N2—H3N2...O12 <sup>ix</sup>	1,02 (4)	1,64 (4)	2,652 (3)	177 (3)

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

La largeur de scan est  $(0,7 + 0,35t\theta)^\circ$ . Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. La structure a été résolue par les méthodes directes (SHELXS86; Sheldrick, 1990) puis affinée par la méthode des moindres carrés (SHELXL93; Sheldrick, 1993).

Collection des données: CAD-4 Software (Enraf-Nonius, 1989). Affinement des paramètres de la maille: CAD-4 Software. Réduction des données: MolEN (Fair, 1990). Le dessin de la structure a été obtenu à l'aide du programme ORTEPII (Johnson, 1976).

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: DU1120). 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

- Blessing, R. H. (1986). *Acta Cryst.* B42, 613–621.  
 Brown, I. D. (1976). *Acta Cryst.* A32, 24–31.  
 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.  
 Johnson, C. K. (1976). ORTEPII. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.  
 Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* A46, 467–473.  
 Sheldrick, G. M. (1993). Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. de Göttingen, Allemagne.  
 Soumhi, E. H., Driss, A. & Jouini, T. (1994). *Mater. Res. Bull.* 29, 767–775.  
 Soumhi, E. H. & Jouini, T. (1995a). *Acta Cryst.* C51, 1457–1459.  
 Soumhi, E. H. & Jouini, T. (1995b). *Acta Cryst.* Sous presse.

*Acta Cryst.* (1995). C51, 1885–1889

## Stereochemistry of Hydroxylation Reactions on Polycyclic Pyrans

SANDRA IANELLI, MARIO NARDELLI\* AND DANIELE BELLETTI

Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica, Chimica Fisica, Università degli Studi di Parma, Centro di Studio per la Strutturistica Diffattometrica del CNR, Viale delle Scienze 78, I-43100 Parma, Italy

BRIGITTE JAMART-GRÉGOIRE, SOPHIE MERCIER-GIRARDOT AND PAUL CAUBÈRE

Laboratoire de Chimie Organique I, UA CNRS No. 457, Université de Nancy I, BP 239, 54506 Vandoeuvre-Les-Nancy CEDEX, France

(Received 12 December 1994; accepted 31 January 1995)

## Abstract

The configurations at the ring junctions of the tricyclic pyrans (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*RS*,8*RS*)-6,7-dihydroxy-3-oxatricyclo[6.6.0.0<sup>2,7</sup>]tetradec-1-yl acetate, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>, and (1*RS*,2*RS*,6*SR*,7*SR*,8*RS*)-6,7-dihydroxy-3-oxatricyclo[6.6.0.0<sup>2,7</sup>]tetradec-1-yl acetate monohydrate, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O, indicate that, in the reactions leading to these compounds, hydroxylation always takes place on the less hindered side of the substrate, and that the heterocycle exerts greater steric hindrance than the carbocycle. The structures and conformations of the two stereoisomers and their hydrogen bonding are discussed.

## Comment

During our studies on the chemistry of new polycyclic pyrans (Jamart-Grégoire, Mercier-Girardot, Ianelli, Nardelli & Caubère, 1995), we had to consider the bishydroxylation of compound (1) and the stereochemistry of the glycols (2) obtained according to the scheme below [isomers have *a* or *b* appended to the compound identifier, e.g. (1*a*) and (1*b*)].

