

Compound (2)*Crystal data* $M_r = 227.70$

Monoclinic

 $P2_1$ $a = 7.481(2) \text{ \AA}$ $b = 7.447(2) \text{ \AA}$ $c = 11.8743(9) \text{ \AA}$ $\beta = 107.480(9)^\circ$ $V = 631.0(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$ $D_x = 1.198 \text{ Mg m}^{-3}$ D_m not measuredCu $K\alpha$ radiation $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$

Cell parameters from 25 reflections

 $\theta = 55.33\text{--}82.06^\circ$ $\mu = 2.535 \text{ mm}^{-1}$ $T = 296(2) \text{ K}$

Plate

 $0.50 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}$

Transparent

Data collection

Rigaku AFC-6S diffractometer

 $\omega/2\theta$ scans

Absorption correction: none

1415 measured reflections

1332 independent reflections

1050 reflections with

 $I > 2\sigma(I)$ $R_{\text{int}} = 0.030$ $\theta_{\text{max}} = 75.18^\circ$ $h = -8 \rightarrow 9$ $k = -8 \rightarrow 9$ $l = -14 \rightarrow 14$

3 standard reflections

every 150 reflections

intensity decay: -4.07% *Refinement*Refinement on F^2 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.060$ $wR(F^2) = 0.184$ $S = 1.108$

1332 reflections

142 parameters

Only H-atom U 's refined $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0831P)^2 + 0.5865P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.002$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.398 \text{ e \AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.363 \text{ e \AA}^{-3}$

Extinction correction:

SHELXL93

Extinction coefficient:

0.027(4)

Scattering factors from

International Tables for Crystallography (Vol. C)

Absolute structure: Flack (1983)

Flack parameter = 0.08 (5)

Table 3. Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$) for (2)

F1—C9	1.359 (9)	C1—C2	1.157 (10)
N1—C3	1.493 (9)	C2—C3	1.457 (9)
N1—C4	1.514 (9)		
C3—N1—C4	116.8 (5)	C1—C2—C3	178.5 (12)
C4—N1—C3—C2	-175.8 (7)	C12—C4—C5—C6	68.9 (8)
C3—N1—C4—C5	-68.0 (8)	C4—C5—C6—C7	-122.3 (7)
N1—C4—C5—C6	-165.7 (6)		

Table 4. Hydrogen-bonding geometry (\AA , $^\circ$) for (2)

$D\text{---}H\text{---}A$	$H\text{---}A$	$D\text{---}A$	$D\text{---}H\text{---}A$
N1—H1A...C11	2.221 (6)	3.117 (6)	174.11 (13)
N1'—H1B'...C11	2.212 (5)	3.101 (5)	169.06 (15)

Symmetry code: (i) $1 - x, y - \frac{1}{2}, -z$.

For both (1) and (2), H atoms were refined isotropically and allowed to ride on their parent atoms.

For both compounds, data collection: *MSCIAFC Diffractometer Control Software* (Molecular Structure Corporation, 1988); cell refinement: *MSCIAFC Diffractometer Control Software*; data reduction: *TEXSAN PROCESS* (Molecular Structure Corporation, 1992); program(s) used to solve structures: *SHELXS86* (Sheldrick, 1990); program(s) used to refine struc-

tures: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993); software used to prepare material for publication: *TEXSAN FINISH*.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: SX1040). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
- Heinonen, E. H., Myllylä, V., Soteniemi, K., Lamintausta, R., Salonen, J. S., Antill, M., Savijärvi, M., Kotila, M. & Rinne, U. K. (1989). *Acta Neurol. Scand.* **126**, 93–99.
- Horváth, G., Pusztay, L., Simon, K., Szilagyi, J. & Anton, I. (1994). *Proceedings of the 37th Hungarian Itinerary Congress of Spectral Analysis, 10th Hungarian Molecular Spectroscopic Congress*, p. 349.
- Kálmán, A., Párkányi, L. & Argay, Gy. (1993). *Acta Cryst.* **B49**, 1039–1049.
- Knoll, J., Knoll, B., Török, Z., Timár, J. & Yasar, S. (1992). *Arch. Int. Pharmacodyn. Ther.* **316**, 5–29.
- Magyar, K., Vizi, E. Sz., Ecsery, Z. & Knoll, J. (1967). *Acta Physiol. Acad. Sci. Hung.* **32**, 377–387.
- Molecular Structure Corporation (1988). *MSCIAFC Diffractometer Control Software*. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.
- Molecular Structure Corporation (1992). *TEXSAN. Single Crystal Structure Analysis Software*. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.
- Plenevaux, A., Dewey, S. L., Fowler, J. S., Guillaume, M. & Wolf, A. P. (1980). *J. Med. Chem.* **33**, 2015–2019.
- Robinson, B. J. (1985). *Biochem. Pharmacol.* **34**, 4105–4108.
- Schachter, M., Marsden, C. D., Parkes, J. D., Jenner, P. & Testa, B. (1980). *J. Neurol. Neurosurg. Psychiatr.* **43**, 1016–1021.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.
- Simon, K., Böcskei, Zs. & Török, Z. (1992). *Acta Pharm. Hung.* **62**, 225–230.
- Simon, K., Podányi, B., Ecsery, Z. & Tóth, G. (1986). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 111–115.

Acta Cryst. (1998). **C54**, 813–816

Hexakis(*p*-anisidinium) cyclo-Hexaphosphate Tétrahydrate

MOHAMED OULD ABDELLAHI, FATMA BEN AMOR, AHMED DRISS ET TAHAR JOUINI

Département de Chimie, Faculté des Sciences, 1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisia. E-mail: tahar.jouini@fst.rnu.tn

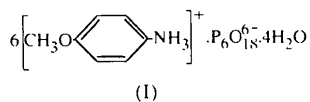
(Reçu le 19 décembre 1996, accepté le 8 septembre 1997)

Abstract

The title compound, $6\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}^+\cdot\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, contains $\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-}$ anions connected by hydrogen bonds to water molecules and disordered *p*-anisidinium cations, forming a three-dimensional network.

Commentaire

L'arrangement moléculaire dans cette structure, (1), est caractérisé par un empilement, suivant la direction [010], de couches organiques constituées de cations anisidinium $(1,4-CH_3OC_6H_4NH_3)^+$ alternant avec des couches inorganiques constituées d'anions cyclohexaphosphate $P_6O_{18}^{6-}$. Quant aux molécules d'eau elles s'empilent selon des rangées parallèles à l'axe b à environ $z = 0$.



L'organisation ainsi obtenue contribue à la formation de liaisons hydrogène entre les atomes oxygène externes de l'anion et les groupements ammonium d'une part, les molécules d'eau d'autre part. L'unité asymétrique contient trois groupes anisidinium $C_7H_{10}NO^+$, (1), $C_7H_{10}NO^+$, (2), et $C_7H_{10}NO^+$, (3). Dans le premier et le troisième, les groupements méthyle manifestent un certain désordre qui a empêché la localisation de leurs atomes d'hydrogène. Ce désordre s'accroît pour $C_7H_{10}NO^+$, (1), dont les atomes C5 et C6 sont désordonnés au sein du cycle benzénique et occupent chacun deux positions statistiques avec des taux d'occupation complémentaires par rapport à l'unité (C5 0,5; C5' 0,5; C6 0,50769; C6' 0,49233). Des situations de ce type ont été également rencontrées pour $(C_2H_5NH_3)_2[HgCl_4]$ (Ben Salah *et al.*, 1983), $[(C_2H_5)_4-$

$N]_2[CuCl_4] \cdot 0,5H_2O$ (Mahoui *et al.*, 1994) et $(C_6H_5-NH_3)_6P_6O_{18} \cdot 6H_2O$ (Elmokhtar *et al.*, 1995). Les distances et angles sont normaux pour le groupe $C_7H_{10}NO^+$, (2), et son cycle benzénique est parfaitement plan. En revanche pour les deux autres certaines distances sont légèrement allongées, d'autres raccourcies. Les cycles benzéniques, en particulier celui du groupe $C_7H_{10}NO^+$, (1), présentent une forte dissymétrie qui entraîne une absence de planéité. Cette dissymétrie est une conséquence probable du désordre observé au niveau des atomes carbone de ces groupes. L'anion $P_6O_{18}^{6-}$ possède la symétrie locale $\bar{1}$ qui est la plus fréquente pour ce genre de cycle (Bagieu-Beucher & Rzaigui, 1991). Les distances P—P varient entre 2,892 (1) et 2,950 (2) Å, et les angles P—P—P entre 106,96 (4) et 112,72 (4)°. De telles valeurs montrent que le cycle est assez distordu. Mais cette distorsion est comparable à celle rencontrée pour d'autres cyclohexaphosphates (Soumhi & Jouini, 1996; Elmokhtar *et al.*, 1995; Bagieu-Beucher & Rzaigui, 1991; Averbuch-Pouchot & Durif, 1990*a,b*) et même faible par rapport à celle rencontrée pour $Cs_6P_6O_{18} \cdot 6H_2O$ (Averbuch-Pouchot & Durif, 1989) où les angles P—P—P varient entre 93,2 et 142,5°. Les distances P—O et les angles P—O—P et O—P—O n'appellent pas de remarques particulières, ils sont comparables à ceux habituellement observés pour ce type de composés. Onze liaisons hydrogène, vérifiant les conditions: $H \cdots O(N) < 2,55 \text{ \AA}$ et $O(N) \cdots H > 130^\circ$, ont été observées au niveau de l'unité asymétrique. Les distances $O(N) \cdots O(N)$ varient entre

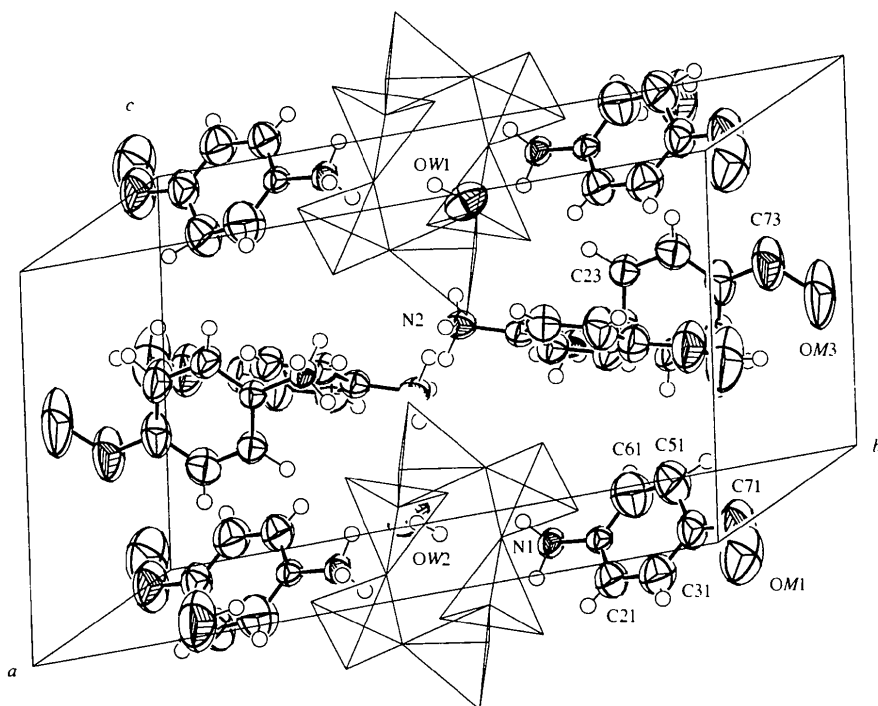


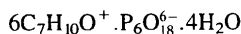
Fig. 1. Projection selon l'axe c de la structure de $(1,4-CH_3OC_6H_4NH_3)_6P_6O_{18} \cdot 4H_2O$.

2,691 (4) et 3,391 (4) Å avec une valeur moyenne de 2,856 (4) Å. L'ensemble de ces liaisons entraîne la formation d'un réseau tridimensionnel qui est responsable de la cohésion du cristal.

Partie expérimentale

On prépare l'acide cyclohexaphosphorique par passage d'une solution concentrée du cyclohexaphosphate de lithium $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (Schulze & Kayser, 1985) à travers une colonne de résine échangeuse d'ions de type Amberlite IR 120. L'acide ainsi obtenu est neutralisé rapidement par une solution concentrée de *p*-anisidine. L'évaporation lente du mélange conduit à des cristaux sous forme de plaquettes incolores.

Données cristallines



$M_r = 1290,84$

Triclinique

$\bar{P}1$

$a = 9,686 (3) \text{ \AA}$

$b = 17,868 (4) \text{ \AA}$

$c = 9,636 (4) \text{ \AA}$

$\alpha = 87,27 (2)^\circ$

$\beta = 116,30 (3)^\circ$

$\gamma = 92,66 (2)^\circ$

$V = 1492,8 (8) \text{ \AA}^3$

$Z = 1$

$D_x = 1,436 \text{ Mg m}^{-3}$

Collection des données

Diffractionnètre Enraf-Nonius

CAD-4

Balayage $\omega/2\theta$

Correction d'absorption:

affiné par ΔF

(DIFABS; Walker &

Stuart, 1983)

$T_{\min} = 0,685$, $T_{\max} = 0,906$

4561 réflexions mesurées

4401 réflexions

indépendantes

Affinement

Affinement à partir des F^2

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,048$

$wR(F^2) = 0,141$

$S = 1,068$

4401 réflexions

416 paramètres

Les paramètres des atomes

d'hydrogène en position

théorique

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0853P)^2$

$+ 0,7948P]$

où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Cu $K\alpha$ radiation

$\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

$\theta = 14-16^\circ$

$\mu = 2,455 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293 (2) \text{ K}$

Parallépipède

$0,36 \times 0,22 \times 0,04 \text{ mm}$

Incolore

Tableau 1. Paramètres géométriques (Å, °)

P1—O11	1,469 (2)	C21—C31	1,387 (6)
P1—O21	1,478 (2)	C21—H21	0,840 (4)
P1—OL13	1,599 (2)	C31—C41	1,356 (6)
P1—OL12	1,608 (2)	C31—H31	0,802 (4)
P2—O22	1,477 (2)	C41—C51'	1,35 (3)
P2—O12	1,482 (2)	C41—C51	1,40 (3)
P2—OL23	1,590 (2)	C51—C51'	0,62 (3)
P2—OL12	1,605 (2)	C51—C61	1,39 (4)
P3—O13	1,468 (2)	C51—C61'	1,49 (3)
P3—O23	1,478 (2)	C51—H51	0,99 (3)
P3—OL13	1,596 (2)	C51'—C61	1,41 (4)
P3—OL23'	1,602 (2)	C51'—C61'	1,41 (4)
OW1—H1W1	1,004 (3)	C51'—H51	1,01 (2)
OW1—H2W1	1,015 (3)	C61—H61	1,07 (3)
OW2—H1W2	1,012 (4)	C61'—H61	0,76 (3)
OW2—H2W2	1,071 (5)	C12—C62	1,372 (5)
OM1—C41	1,368 (5)	C12—C22	1,379 (5)
OM1—C71	1,380 (12)	C22—C32	1,370 (6)
OM1—C71'	1,458 (12)	C22—H22	0,927 (4)
OM2—C42	1,370 (5)	C32—C42	1,395 (7)
OM2—C72	1,414 (8)	C32—H32	0,891 (4)
OM3—C73''	1,31 (3)	C42—C52	1,366 (6)
OM3—C43	1,372 (5)	C52—C62	1,378 (5)
OM3—C73'	1,482 (13)	C52—H52	0,814 (4)
OM3—C73	1,79 (3)	C62—H62	0,851 (4)
N1—C11	1,465 (4)	C72—H172	0,843 (10)
N1—H1N1	0,906 (3)	C72—H272	0,907 (6)
N1—H2N1	1,295 (3)	C72—H372	1,116 (8)
N1—H3N1	0,981 (3)	C13—C63	1,364 (5)
N2—C12	1,460 (4)	C13—C23	1,368 (5)
N2—H1N2	1,078 (3)	C23—C33	1,376 (5)
N2—H2N2	0,811 (3)	C23—H23	0,997 (4)
N2—H3N2	0,848 (3)	C33—C43	1,361 (6)
N3—C13	1,449 (4)	C33—H33	0,862 (4)
N3—H1N3	0,769 (2)	C43—C53	1,367 (6)
N3—H2N3	0,987 (3)	C53—C63	1,382 (6)
N3—H3N3	0,918 (3)	C53—H53	0,943 (4)
C11—C61	1,25 (3)	C63—H63	0,870 (4)
C11—C21	1,339 (5)	C73—C73''	0,81 (4)
C11—C61'	1,45 (2)		
O11—P1—O21	120,1 (1)	C31—C41—C51	118 (1)
O11—P1—OL13	108,5 (1)	OM1—C41—C51	119 (1)
O21—P1—OL13	111,1 (1)	C51'—C51—C61	79 (4)
O11—P1—OL12	109,3 (1)	C51'—C51—C41	72 (5)
O21—P1—OL12	105,3 (1)	C61—C51—C41	110 (2)
OL13—P1—OL12	100,8 (1)	C51'—C51—C61'	70 (5)
O22—P2—O12	117,8 (1)	C61—C51—C61'	15 (2)
O22—P2—OL23	110,1 (1)	C41—C51—C61'	117 (2)
O12—P2—OL23	107,3 (1)	C51—C51'—C41	82 (5)
O22—P2—OL12	110,4 (1)	C51—C51'—C61	75 (5)
O12—P2—OL12	109,9 (1)	C41—C51'—C61	112 (2)
OL23—P2—OL12	99,8 (1)	C51—C51'—C61'	85 (5)
O13—P3—O23	120,4 (1)	C41—C51'—C61'	126 (2)
O13—P3—OL13	110,3 (1)	C61—C51'—C61'	16 (2)
O23—P3—OL13	105,2 (1)	C11—C61—C51	133 (2)
O13—P3—OL23'	106,0 (1)	C11—C61—C51'	124 (3)
O23—P3—OL23'	110,5 (1)	C51—C61—C51'	26 (1)
OL13—P3—OL23'	103,1 (1)	C51'—C61'—C11	110 (2)
P2—OL12—P1	128,3 (1)	C51'—C61'—C51	25 (1)
P3—OL13—P1	134,8 (1)	C11—C61'—C51	111 (2)
P2—OL23—P3'	135,2 (1)	C62—C12—C22	120,6 (3)
C41—OM1—C71	121,9 (6)	C62—C12—N2	119,4 (3)
C41—OM1—C71'	121,0 (6)	C22—C12—N2	120,0 (3)
C71—OM1—C71'	108,1 (8)	C32—C22—C12	119,3 (4)
C42—OM2—C72	117,1 (5)	C22—C32—C42	120,2 (4)
C73''—OM3—C43	122 (1)	C52—C42—OM2	125,7 (5)
C73''—OM3—C73'	115 (1)	C52—C42—C32	119,8 (4)
C43—OM3—C73'	118,8 (6)	OM2—C42—C32	114,6 (4)
C73''—OM3—C73	24 (2)	C42—C52—C62	120,0 (4)
C43—OM3—C73	112 (1)	C12—C62—C52	120,1 (4)
C73'—OM3—C73	129 (1)	C63—C13—C23	119,9 (3)
C61—C11—C21	115 (1)	C63—C13—N3	119,5 (3)
C61—C11—C61'	14 (2)	C23—C13—N3	120,5 (3)
C21—C11—C61'	123 (1)	C13—C23—C33	119,9 (4)
C61—C11—N1	123 (1)	C43—C33—C23	120,3 (4)

C21—C11—N1	121.8 (3)	C33—C43—C53	120.0 (4)
C61'—C11—N1	115 (1)	C33—C43—OM3	120.2 (5)
C11—C21—C31	119.8 (4)	C53—C43—OM3	119.8 (5)
C41—C31—C21	121.1 (4)	C43—C53—C63	119.8 (4)
C51'—C41—C31	115 (1)	C13—C63—C53	120.1 (4)
C51'—C41—OM1	122 (1)	C73''—C73—OM3	42 (3)
C31—C41—OM1	120.4 (4)	C73—C73''—OM3	113 (5)
C51'—C41—C51	26 (1)		

Code de symétrie: (i) 1 - x, 1 - y, -z.

La largeur de balayage est (0,71 + 0,67tanθ)°. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation. La structure a été résolue par les méthodes directes (SHELXS86; Sheldrick, 1985) puis affinée par la méthode des moindres carrés (SHELXL93; Sheldrick, 1993).

Collection des données: CAD-4 EXPRESS (Macicek & Yordanov, 1992). Affinement des paramètres de la maille: CAD-4 EXPRESS. Réduction des données: MolEN (Fair, 1990). Logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: SHELXL93.

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: DU1176). Les processus d'accès à ces archives est donné au dos de la couverture.

Références

- Averbuch-Pouchot, M. T. & Durif, A. (1989). *C. R. Acad. Sci.* **308**, 1699–1702.
- Averbuch-Pouchot, M. T. & Durif, A. (1990a). *Acta Cryst.* **C46**, 179–181.
- Averbuch-Pouchot, M. T. & Durif, A. (1990b). *Acta Cryst.* **C46**, 965–968.
- Bagieu-Beucher, M. & Rzaigui, M. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 1789–1791.
- Ben Salah, A., Daoud, A., Constant, G., Jaud, J. & Galy, J. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 63–66.
- Elmokhtar, O. S. M., Abid, S., Rzaigui, M. & Durif, A. (1995). *Mater. Chem. Phys.* **42**, 225–230.
- Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Macicek, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Mahoui, A., Lapasset, J. & Moret, J. (1994). *Acta Cryst.* **C50**, 358–362.
- Schulke, U. & Kayser, R. (1985). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **531**, 167–176.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Université de Göttingen, Allemagne.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Université de Göttingen, Allemagne.
- Soumhi, E. H. & Jouini, T. (1996). *Acta Cryst.* **C52**, 434–436.
- Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 159.

Acta Cryst. (1998). **C54**, 816–818

Absolute Configuration of a Tetrachloro Monoterpene from *Plocamium cartilagineum*

PATRICIO RIVERA,^a VÍCTOR MANRÍQUEZ^b AND OSCAR WITTKÉ^c

^aIngeniería Forestal, Facultad de Ciencias Silvoagropecuarias, Universidad Mayor, Americo Vespucio 357, Santiago, Chile, ^bDepartamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile, and ^cDepartamento de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Casilla 487-3, Santiago, Chile. E-mail: vmanriqu@abello.dic.uchile.cl

(Received 23 October 1996; accepted 27 November 1997)

Abstract

The molecular structure of the naturally occurring title compound, 2,4,5-trichloro-1-chloroethenyl-1,5-dimethylcyclohexane, C₁₀H₁₄Cl₄, consists of a cyclohexane ring in a chair conformation with three Cl atoms, two tertiary methyl groups and a chlorovinyl group as substituents. The absolute configuration was determined by the Flack test to be (1*S*,2*R*,4*R*,5*S*,1'*E*)-1,2,4-trichloro-5-(2'-chloroethenyl)-1,5-dimethylcyclohexane). This compound is then a diastereomer of that isolated from *Plocamium hamatum* J. Agardh. This species is noted for its insecticidal activity.

Comment

The title compound, (I), was isolated from an acetonic extract of the red algae *Plocamium cartilagineum* collected along the central coast of Chile. Red algae of the genera *Plocamium* and *Chondrococcus* have been shown to be a rich source of polyhalogenated aliphatic and alicyclic monoterpenes. The major components of the monoterpene mixture isolated from materials collected from the central coast of Chile are monocyclic monoterpenes belonging predominantly to two skeletal classes: violacene and mertecene. They have been shown to possess a range of biological activities: antimicrobial (Rovirosa *et al.*, 1990), insecticidal (Crews *et al.*, 1976), antifeedant (Paul *et al.*, 1980) and cytotoxic (Fuller *et al.*, 1992). The title compound has shown insecticidal activity (San-Martin *et al.*, 1991).

