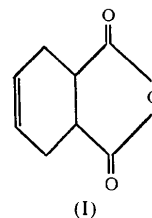


- Näveke, M., Blaschette, A. & Jones, P. G. (1998). *Z. Naturforsch. Teil B*, **53**, 734–741.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.
- Siemens (1994). *XP. Interactive Molecular Graphics Program*. Version 5.03. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Stoe & Cie (1992a). *DIF4. Diffractometer Control Program*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Stoe & Cie (1992b). *REDU4. Data Reduction Program*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Thomas, R., Shoemaker, C. B. & Eriks, K. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 12–20.



ulièrement connu par sa synthèse Diels–Alder, n'a en effet donné lieu qu'à un nombre restreint de travaux (Larter *et al.*, 1977; Werner *et al.*, 1973; Nageswara & Baldeschwieller, 1963; Remane *et al.*, 1975). L'analyse structurale effectuée par diffraction des rayons X d'un monocristal de cet anhydride montre que sa maille cristalline comprend deux groupements formulaires indépendants, A et B, par unité asymétrique (Fig. 1).

Acta Cryst. (1998). **C54**, 1710–1712

L'Anhydride *cis*-1,2,3,6-Tétrahydro-phthalique

ARIJ BEN FREDJ, SADOK BEN REDJEB, FATMA BEN AMOR, AHMED DRISS

Département de Chimie, Faculté des Sciences, 1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisie. E-mail: sonia.zghal@cck.rnu.tn

(Reçu le 9 décembre 1997, accepté le 15 mai 1998)

Abstract

The crystal structure of *cis*-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride, C₈H₈O₃, has been determined by X-ray diffraction. This bicyclic compound crystallizes in space group *P2₁/a*, with two independent molecules per asymmetric unit. The folded conformation found for the two molecules is in close agreement with the results obtained for other cyclic anhydrides having a similar molecular arrangement. The same feature is observed in the anhydride ring structure. The differences between the two independent molecules in the unit cell were interpreted as the result of packing effects, caused by intermolecular nucleophile–electrophile (Nu–El) interactions.

Commentaire

Les anhydrides et les hydrocarbures cycliques ont fait l'objet, ces dernières années, de plusieurs travaux de recherche structurale, en particulier par diffraction des rayons X, par diffraction électronique en phase gazeuse et par diverses techniques de calcul semi-empirique (Coiro *et al.*, 1985; Smith *et al.*, 1974; Rudman, 1971; Geise & Romers, 1966; Van Den Enden *et al.*, 1978; Spelbos *et al.*, 1977; Favini *et al.*, 1982). Dans ce sens, nous proposons dans cet article l'étude de la structure cristalline de l'anhydride *cis*-1,2,3,6-tétrahydrophthalique, (I). Ce dernier, particu-

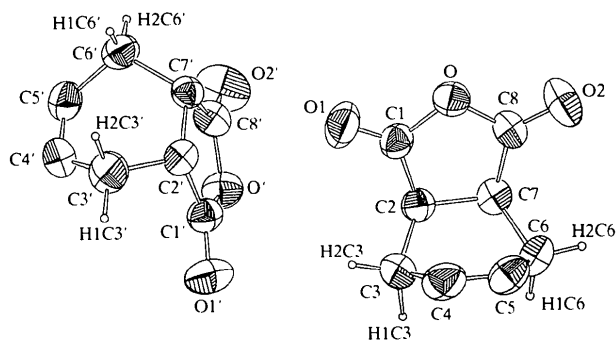


Fig. 1. Vue perspective de C₈H₈O₃. Les ellipsoïdes ont 50% de probabilité.

Les géométries obtenues correspondantes confirment la configuration *cis* pour ce composé et indiquent que la conformation du noyau cyclohexénique est du type bateau, les carbones en α de la liaison C=C étant du même côté du plan moyen du noyau cyclohexénique. Il est à remarquer que ces géométries ont déjà été observées pour d'autres anhydrides cycliques ayant un arrangement moléculaire similaire à celui de l'anhydride étudié (Craig *et al.*, 1976; Destro *et al.*, 1971). Pour le cycle anhydride des groupements formulaires A et B, les longueurs trouvées des liaisons C–O, C=O et C–C, ainsi que les valeurs des angles de valence et des angles dièdres, sont comparables à celles obtenues pour l'anhydride succinique étudié par diffraction des rayons X (Ehrenberg, 1965; Biagini & Cannas, 1965) et par diffraction électronique en phase gazeuse (Brendhaugen *et al.*, 1973).

Sa structure montre une similarité avec celles d'autres anhydrides cycliques analogues (Jones & Schrupf, 1987; Filippini *et al.*, 1972; Destro *et al.*, 1969). Les conformations de A et B restent toutefois légèrement distinctes, l'angle dièdre formé par les plans appartenant au cyclohexène, c'est à dire, C3–C6, et C3, C2, C7 et C6, étant de 47,6(1)° et de 46,9(1)° respectivement pour A et B, et celui formé par les plans C3–C6 et le plan

moyen défini par les atomes du cycle anhydride (C1, C2, C7, C8, O, O1 et O2) étant de 71,8 (1)° pour la molécule A et de 72,5 (1)° pour la molécule B. Etant donné que les déviations moyennes de l'ensemble des atomes C1, C2, C7, C8, O, O1 et O2 sont égales à 0,032 (2) Å dans la molécule A et 0,016 (2) Å dans la molécule B, la géométrie du cycle anhydride de la molécule B est donc plus proche de la planéité que celle de A.

L'étude des écarts entre l'énergie de A et celle de B, évalués par application des méthodes de calcul semi-empiriques (Ben Fredj & Ben Redjeb, 1998) montre qu'ils sont faibles (0,8 kcal mol⁻¹ par MNDO/2 et 4 kcal mol⁻¹ (1 cal mol⁻¹ = 4.184 J mol⁻¹) par CNDO/2) et dégage une possibilité d'existence dans la maille cristalline de deux molécules très similaires. Par ailleurs, l'examen des environnements des molécules A et B dans le cristal, basé sur une étude des interactions intermoléculaires du type nucléophile-electrophile analogue à celle réalisée par Cossu *et al.* (1987), semble montrer l'existence de gauchissements, favorisant ainsi la présence de deux groupements formulaires dans la maille. En effet, les paramètres géométriques caractérisant ces interactions intermoléculaires entre A et B, compris entre 3,023 (3) et 3,300 (3) Å pour les distances C=O...C=O, entre 108,2 (2)° et 117,0 (2)° pour les angles de valence O...CO, entre 87,8 (3)° et 98,6 (3)° pour les angles dièdres O...COC (CO étant un groupement carbonyle) favoriseraient l'hypothèse de la présence d'une forte interaction intermoléculaire entre les dipôles C=O des cycles anhydrides, et donc impliqueraient un gauchissement.

Partie expérimentale

La méthode de synthèse des anhydrides à partir des diacides, décrite par Brucher & Rosenfeld (1964), est appliquée pour la purification de l'anhydride étudié à partir d'un produit commercial contenant une forte proportion (20%) de diacide correspondant. Le contrôle de sa pureté est effectué par la chromatographie en phase gazeuse, la spectroscopie RMN du ¹³C et du ¹H, ainsi que le point de fusion. Le toluène anhydre a été retenu, après essais, comme étant le meilleur solvant pour la préparation des monocristaux servant à l'étude cristalline par diffraction des rayons X. Ces derniers sont obtenus sous forme d'aiguilles très fines.

Données cristallines

C₈H₈O₃
M_r = 152,14
 Monoclinique
*P*2₁/*a*
a = 13,385 (4) Å
b = 5,215 (1) Å
c = 22,159 (4) Å
 β = 107,29 (4)°
V = 1476,9 (6) Å³
Z = 8
D_x = 1,369 Mg m⁻³

Mo *K*α radiation
 λ = 0,71069 Å
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
 θ = 12–13°
 μ = 0,105 mm⁻¹
T = 293 (2) K
 Aiguille
 0,50 × 0,22 × 0,14 mm
 Incolore

Collection des données

Diffractomètre Enraf–Nonius
 CAD-4
 Balayage $\omega/2\theta$
 Correction d'absorption:
 empirique par ψ scans
 (North *et al.*, 1968)
 T_{\min} = 0,96, T_{\max} = 0,99
 3045 réflexions mesurées
 2903 réflexions indépendantes

1746 réflexions avec
 $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0,013$
 $\theta_{\max} = 25,97^\circ$
 $h = 0 \rightarrow 16$
 $k = 0 \rightarrow 6$
 $l = -27 \rightarrow 26$
 1 réflexion de référence
 fréquence: 120 min
 variation d'intensité: 7,1%

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,045$
 $wR(F^2) = 0,114$
 $S = 1,082$
 2903 réflexions
 264 paramètres
 Tous les paramètres des atomes d'hydrogène affinés
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0327P)^2 + 0,6573P]$
 où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0,001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0,169 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0,152 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 Correction d'extinction:
 SHELXL93
 Coefficient d'extinction:
 0,017 (1)
 Facteurs de diffusion des
International Tables for Crystallography (Vol. C)

Tableau 1. Paramètres géométriques (Å, °)

C1—O1	1,185 (3)	C1'—O1'	1,191 (3)
C1—O	1,378 (3)	C1'—O'	1,368 (3)
C1—C2	1,499 (3)	C1'—C2'	1,499 (3)
C2—C7	1,523 (3)	C2'—C7'	1,527 (3)
C2—C3	1,535 (3)	C2'—C3'	1,533 (3)
C3—C4	1,502 (4)	C3'—C4'	1,500 (4)
C4—C5	1,303 (4)	C4'—C5'	1,305 (4)
C5—C6	1,477 (4)	C5'—C6'	1,479 (4)
C6—C7	1,536 (3)	C6'—C7'	1,539 (3)
C7—C8	1,500 (3)	C7'—C8'	1,495 (3)
C8—O2	1,185 (3)	C8'—O2'	1,188 (3)
C8—O	1,382 (3)	C8'—O'	1,382 (3)
O1—C1—O	119,4 (2)	O1'—C1'—O'	119,3 (2)
O1—C1—C2	129,9 (2)	O1'—C1'—C2'	129,9 (2)
O—C1—C2	110,7 (2)	O'—C1'—C2'	110,8 (2)
C1—C2—C7	104,3 (2)	C1'—C2'—C7'	104,3 (2)
C1—C2—C3	110,3 (2)	C1'—C2'—C3'	109,9 (2)
C7—C2—C3	113,8 (2)	C7'—C2'—C3'	114,0 (2)
C4—C3—C2	109,6 (2)	C4'—C3'—C2'	109,9 (2)
C5—C4—C3	118,9 (3)	C5'—C4'—C3'	119,7 (3)
C4—C5—C6	119,6 (3)	C4'—C5'—C6'	119,6 (3)
C5—C6—C7	110,2 (2)	C5'—C6'—C7'	109,9 (2)
C8—C7—C2	104,3 (2)	C8'—C7'—C2'	103,9 (2)
C8—C7—C6	109,6 (2)	C8'—C7'—C6'	109,9 (2)
C2—C7—C6	113,8 (2)	C2'—C7'—C6'	114,1 (2)
O2—C8—O	119,7 (2)	O2'—C8'—O'	119,6 (2)
O2—C8—C7	129,8 (2)	O2'—C8'—C7'	129,6 (2)
O—C8—C7	110,5 (2)	O'—C8'—C7'	110,8 (2)
C1—O—C8	110,2 (2)	C1'—O'—C8'	110,2 (2)
C2—C7—C6—C5	-43,7 (3)	C2'—C7'—C6'—C5'	-43,8 (3)
C7—C6—C5—C4	45,2 (4)	C7'—C6'—C5'—C4'	44,8 (4)
C6—C5—C4—C3	1,4 (4)	C6'—C5'—C4'—C3'	1,1 (4)
C5—C4—C3—C2	-46,8 (4)	C5'—C4'—C3'—C2'	-45,6 (4)
C4—C3—C2—C7	42,8 (3)	C4'—C3'—C2'—C7'	41,2 (3)
C3—C2—C7—C6	0,6 (3)	C3'—C2'—C7'—C6'	1,7 (3)
C1—C2—C7—C8	1,4 (2)	C1'—C2'—C7'—C8'	1,9 (2)
C2—C7—C8—O	-3,3 (2)	C2'—C7'—C8'—O'	-2,2 (2)
C7—C8—O—C1	3,9 (2)	C7'—C8'—O'—C1'	1,6 (3)
C8—O—C1—C2	-2,9 (2)	C8'—O'—C1'—C2'	-0,3 (2)
O—C1—C2—C7	0,8 (2)	O'—C1'—C2'—C7'	-1,1 (2)
O1—C1—O—C8	175,7 (2)	O1'—C1'—O'—C8'	178,4 (2)
C1—O—C8—O2	-175,2 (2)	C1'—O'—C8'—O2'	-177,7 (2)

O1—C1—C2—C7	-177.6 (2)	O1'—C1'—C2'—C7'	-179.6 (2)
C2—C7—C8—O2	175.7 (2)	C2'—C7'—C8'—O2'	177.1 (3)
O1—C1—C2—C3	-55.1 (3)	O1'—C1'—C2'—C3'	-57.1 (3)
O2—C8—C7—C6	53.6 (3)	O2'—C8'—C7'—C6'	54.6 (3)

La possibilité d'existence d'une maille orthorhombique *C*, de paramètres $\mathbf{a}' = -\mathbf{a}$, $\mathbf{b}' = \mathbf{a} + 2\mathbf{c}$, $\mathbf{c}' = \mathbf{b}$, a été rejetée; l'angle (\mathbf{a}'/\mathbf{b}') = 90,29 (1)° s'écartant significativement de 90°. La largeur de balayage est (0,75 + 0,5tg θ)°. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz-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 EXPRESS (Enraf-Nonius, 1994; Duisenberg, 1992; Maciček & Yordanov, 1992). Affinement des paramètres de la maille: CAD-4 EXPRESS. Réduction des données: MolEN (Fair, 1990). Programme(s) pour la solution de la structure: SHELXS86. Programme(s) pour l'affinement de la structure: SHELXL93. Graphisme moléculaire: ZORTEP (Zsolnai, 1994). 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: GS1003). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

Références

- Ben Fredj, A. & Ben Redjeb, S. (1998). En préparation.
- Biagini, S. & Cannas, M. (1965). *Ric. Sci. Parte 2: Sez. A*, **8**, 1518–1526.
- Brendhaugen, K., Kolderup, M. F. & Seip, H. M. (1973). *Acta Chem. Scand.* **27**, 1101–1103.
- Brutcher, F. V. & Rosenfeld, D. D. (1964). *J. Org. Chem.* **29**, 3154–3158.
- Coiro, V. M., Mazza, F., Pochetti, G., Giglio, E. & Pavel, N. V. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 229–232.
- Cossu, M., Bachmann, C., N'Guessan, T. Y., Viani, R., Lapasset, J., Aycard, J.-P. & Bodot, H. (1987). *J. Org. Chem.* **52**, 5313–5319.
- Craig, R. E. R., Craig, A. C., Larsen, R. D. & Caughlan, C. N. (1976). *J. Org. Chem.* **41**, 2129–2133.
- Destro, R., Filippini, G., Gramaccioli, C. M. & Simonetta, M. (1969). *Tetrahedron Lett.* **38**, 3223–3226.
- Destro, R., Filippini, G., Gramaccioli, C. M. & Simonetta, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2023–2028.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Ehrenberg, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 698–703.
- Enraf-Nonius (1994). CAD-4 EXPRESS. Version 5.1/1.2. 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.
- Favini, G., Comola, M. S. & ToDeschini, R. (1982). *J. Mol. Struct.* **90**, 165–176.
- Filippini, G., Gramaccioli, C. M., Rovere, C. & Simonetta, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2869–2874.
- Geise, H. J. & Romers, C. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 257–263.
- Jones, P. G. & Schrupf, G. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 1755–1757.
- Larter, R. M., Craig, R. E. R., Craig, A. & Bradford, P. M. (1977). *J. Org. Chem.* **42**, 1259–1261.
- Maciček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Nageswara, R. B. D. & Baldeschwieller, J. D. (1963). *J. Mol. Spectrosc.* **11**, 440–453.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Remane, H., Werner, H. & Fehre, R. (1975). *Tetrahedron*, **31**, 2972–2975.
- Rudman, R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 262–269.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Université de Göttingen, Allemagne.
- Smith, G. D., Otzenberger, R. D., Mundy, B. P. & Caughlan, C. N. (1974). *J. Org. Chem.* **39**, 321–323.
- Spelbos, A., Mijlhoff, F. C., Bakker, W. H., Baden, R. & Van Den Enden, L. (1977). *J. Mol. Struct.* **38**, 155–166.
- Van Den Enden, L., Geise, H. J. & Spelbos, A. (1978). *J. Mol. Struct.* **44**, 177–185.
- Werner, H., Kleinpeter, E. & Zschunke, A. (1973). *J. Org. Magn. Res.* **5**, 179–186.
- Zsolnai, L. (1994). *ZORTEP. Program for the Presentation of Thermal Ellipsoids*. Université de Heidelberg, Allemagne.

Acta Cryst. (1998). **C54**, 1712–1714

N-tert-Butyl-*N*-(1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropyl)nitroxide

SANDRA GRIMALDI, DIDIER SIRI, JEAN-PIERRE FINET AND PAUL TORDO

UMR 6517-CNRS Université d'Aix-Marseille I et III, Av. Esc. Normandie Niemen, Case 521, 13397 Marseille CEDEX 20, France. E-mail: siri@srepir2.univ-mrs.fr

(Received 1 December 1997; accepted 6 April 1998)

Abstract

The crystal structure of the title compound, C₂₃H₃₃-NO₄P, has been determined by X-ray diffraction. It is the first example of a crystallized β -phosphorylated nitroxide.

Comment

The use of stable nitroxide radicals is under extensive investigation. They have been shown to be useful electron spin resonance (ESR) spin probes (Zhdanov, 1992; Keana, 1984; Berliner, 1976) and contrast-enhancing agents for magnetic resonance imaging (MRI) (Kuppusamy *et al.*, 1995), and, recently, they have been employed in the field of living radical polymerization (Grimaldi *et al.*, 1997; Benoit *et al.*, 1997).

The chemistry of stable β -phosphorylated nitroxides has been extensively developed in our laboratory. For example, pyrrolidinylnitroxides can be easily prepared by oxidation of the corresponding α -aminophosphonates (Dembkowski *et al.*, 1993; Le Moigne *et al.*, 1991). We have applied this method to acyclic nitroxides bearing an electron-withdrawing β -phosphorylated group (Grimaldi *et al.*, 1998).

We report herein the structure of *N*-tert-butyl-*N*-(1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropyl)nitroxide, (I),