

Data collection

Siemens CCD three-circle diffractometer	2809 reflections with $I > 2\sigma(I)$
ω scans	$R_{\text{int}} = 0.062$
Absorption correction: empirical (SADABS; Sheldrick, 1996)	$\theta_{\text{max}} = 26.39^\circ$
$T_{\text{min}} = 0.262$, $T_{\text{max}} = 0.416$	$h = -42 \rightarrow 41$
25 065 measured reflections	$k = -9 \rightarrow 9$
3781 independent reflections	$l = -21 \rightarrow 20$
	283 standard reflections
	frequency: 20 min
	intensity decay: none

Refinement

Refinement on F^2	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.038$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.451 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
$wR(F^2) = 0.082$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.523 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
$S = 1.052$	Extinction correction: none
3781 reflections	Scattering factors from
198 parameters	<i>International Tables for</i>
H atoms: see below	<i>Crystallography</i> (Vol. C)
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0303P)^2 + 8.9146P]$	
where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	

Table 1. Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$)

Si1—H1	1.39 (3)	Si1—N21	2.043 (3)
Si1—C1	1.868 (3)	Si1—Br1	2.2722 (10)
Si1—N11	2.011 (3)		
H1—Si1—C1	132.2 (11)	N11—Si1—N21	172.64 (12)
H1—Si1—N11	86.1 (11)	H1—Si1—Br1	112.0 (11)
C1—Si1—N11	95.34 (14)	C1—Si1—Br1	115.60 (12)
H1—Si1—N21	86.5 (11)	N11—Si1—Br1	93.27 (9)
C1—Si1—N21	89.21 (13)	N21—Si1—Br1	89.96 (9)

The data collection nominally covered a sphere of reciprocal space by a combination of seven sets of exposures; each set had a different φ angle for the crystal and each exposure covered 0.3° in ω . The crystal-to-detector distance was 6.0 cm. Coverage of the unique set was over 99% complete to at least 25° in θ . The absence of crystal decay was established by repeating the initial frames at the end of data collection and analysing the duplicate reflections. All H atoms could be located by difference Fourier synthesis. Whereas the H atom bonded to Si was refined isotropically, the others were refined using a riding model with C—H(methylene) = 0.99, C—H(methyl) = 0.98 or C—H(aromatic) = 0.95 \AA , and $U_{\text{eq}}(\text{H}) = xU_{\text{eq}}(\text{C})$, where $x = 1.5$ for methyl H atoms and $x = 1.2$ for others. The methyl groups attached to the aromatic rings were allowed to rotate about their local threefold axis.

Data collection: SMART (Siemens, 1995). Cell refinement: SMART. Data reduction: SAINT (Siemens, 1995). Program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 1997a). Program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 1997b). Molecular graphics: SHELXTL-Plus (Sheldrick, 1991).

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: BM1278). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Bondi, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
 Burger, H., Hensen, K. & Pickel, P. (1995). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 101–104.
 Fleischer, H., Hensen, K. & Stumpf, T. (1996). *Chem. Ber.* **129**, 765–771.
 Hensen, K., Gebhardt, F. & Bolte, M. (1997). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623**, 633–636.
 Hensen, K., Kettner, M. & Bolte, M. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 358–359.
 Hensen, K., Zengerly, T., Pickel, P. & Müller, T. (1988). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **558**, 21–27.
 Sheldrick, G. M. (1991). *SHELXTL-Plus*. Release 4.1. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Sheldrick, G. M. (1996). *SADABS. Program for Empirical Absorption Correction of Area-Detector Data*. University of Göttingen, Germany.
 Sheldrick, G. M. (1997a). *SHELXS97. Program for the Solution of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.
 Sheldrick, G. M. (1997b). *SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.
 Siemens (1995). *SMART and SAINT. Area-Detector Control and Integration Software*. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.

Acta Cryst. (1998). **C54**, 1865–1867

2,3-Dihydronaphto[2,3-*b*][1,4]dioxine

SAOUSSEN NAMOUCHI CHERNI,^a ASMA HALOUI,^b AHMED DRISS^a ET FAOUZI MEGANEM^b

^aDépartement de Chimie, Faculté des Sciences, 1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisie, et ^bDépartement de Chimie, Faculté des Sciences, 7021 Jarzouna, Bizerte, Tunisie. E-mail: tahar.jouini@fst.rnu.tn

(Reçu le 6 avril 1998, accepté le 13 juillet 1998)

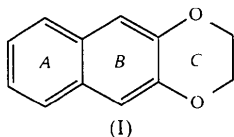
Abstract

In the title compound, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$, the molecules are stacked and form layers parallel to the (101) planes. Each molecule consists of three six-membered rings which are not strictly coplanar. The dioxine ring adopts a half-chair conformation with an angle of $55.2(4)^\circ$ between the (O1, C12, C11) and (C12, C11, O2) planes. The crystal arrangement is stabilized by van der Waals forces.

Commentaire

Au cours de nos recherches sur les polyéthers cycliques, nous avons été amenés à réaliser la synthèse de la 2,3-dihydronaphto[2,3-*b*]-1,4-dioxine (I). La dioxine (I) a été précédemment obtenue par Heertjes (Heertjes *et al.*, 1954). Dans notre laboratoire, nous l'avons préparée selon la synthèse de Williamson (Pedersen, 1967). L'arrangement cristallin du composé (I) est

formé par des couches de molécules parallèles au plan (101) faisant avec la direction [001] un angle de 30,14(2)° (Fig. 1). La distance entre deux couches successives est de 5,657(3) Å. La molécule (I) est formée par trois cycles hexagonaux A, B et C non strictement coplanaires. Le plan moyen du cycle A forme un angle de 1,31(9)° par rapport au plan moyen du cycle B qui forme à son tour un angle de 1,3(1)° avec celui du cycle C. Pour les cycles A et B les longueurs des liaisons C—C varient de 1,354(2) à 1,421(2) Å. Ces valeurs sont comparables avec



celles du 2-methylantraquinone (Kingsford-Adaboh & Kashino, 1995). L'hybridation sp^3 des carbones C11 et C12 fait adopter au cycle C une conformation demi-chaîse (Fig. 2). Cette conformation est observée dans le composé 4-[(2,4,4-triméthyl-1-cyclohexen-1-yl)méthoxy]-7H-furo[3,2-g][1]benzopyran-7-one (Magotra *et al.*, 1995). Les distances C_{sp²}—O: 1,370(2) et 1,371(2) Å sont conformes à celles trouvées dans des composés similaires (Magotra *et al.*, 1995; Allen *et al.*, 1987; Rudiño-Piñera *et al.*, 1995). L'angle dièdre entre les plans (O1, C12, C11) et (C12, C11, O2) est égal à 55,2(4)°.

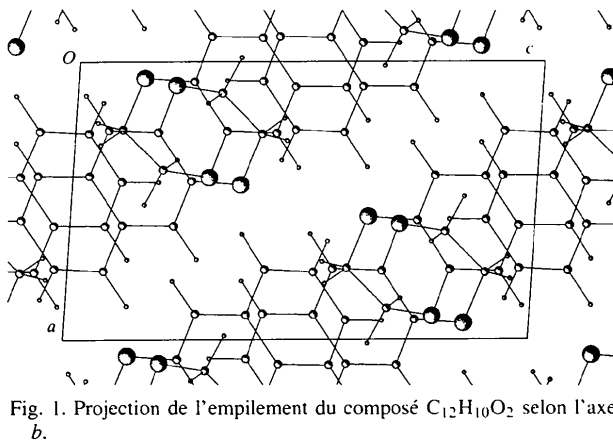


Fig. 1. Projection de l'empilement du composé C₁₂H₁₀O₂ selon l'axe b.

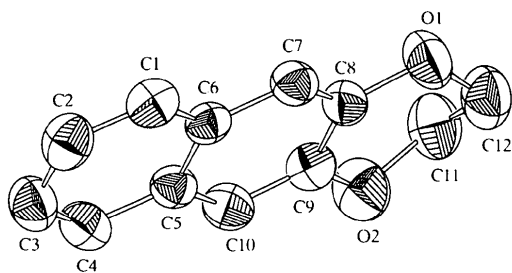


Fig. 2. Représentation ZORTEP de C₁₂H₁₀O₂. Les ellipsoïdes d'agitation ont 50% de probabilité d'existence.

Partie expérimentale

Le 2,3-dihydroxynaphtalène est traité par deux équivalents de soude dans du butanol à l'ébullition pendant 30 min. Le phénate obtenu est ensuite repris par un équivalent de 1,2-dibromoéthane sous ébullition de butanol pendant 18 h. Après évaporation du solvant sous vide, le résidu est abondamment lavé à l'eau. Le solide restant est repris dans de l'heptane à l'ébullition. La dioxine (I) cristallise par refroidissement de la solution et est par la suite recristallisée dans du toluène par évaporation lente du solvant à 293 K. Le point de fusion de (I) égal à 354,5 K est conforme à la valeur trouvée par Heertjes (Heertjes *et al.*, 1954). L'analyse par spectrométrie de masse a donné un pic moléculaire à $m/z = 186$ conforme à la formule moléculaire C₁₂H₁₀O₂. La RMN du proton réalisée dans CDCl₃ a confirmé la structure étudiée.

Données cristallines

C₁₂H₁₀O₂

$M_r = 186,20$

Monoclinique

$P2_1/n$

$a = 6,721(2) \text{ \AA}$

$b = 12,278(4) \text{ \AA}$

$c = 11,096(2) \text{ \AA}$

$\beta = 93,87(2)^\circ$

$V = 913,6(4) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$D_x = 1,354 \text{ Mg m}^{-3}$

D_m non mesurée

Mo $K\alpha$ radiation

$\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

$\theta = 13-15^\circ$

$\mu = 0,092 \text{ mm}^{-1}$

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

Parallélépipède

$0,576 \times 0,504 \times 0,252 \text{ mm}$

Incolore

Collection des données

Diffractomètre CAD-4

Balayage $\omega/2\theta$

Pas de correction

d'absorption

2089 réflexions mesurées

1991 réflexions

indépendantes

1280 réflexions avec

$I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0,020$

$\theta_{max} = 26,97^\circ$

$h = -8 \rightarrow 8$

$k = 0 \rightarrow 15$

$l = 0 \rightarrow 14$

1 réflexion de référence

fréquence: 120 min

variation d'intensité: 4,6%

Affinement

Affinement à partir des F^2

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,040$

$wR(F^2) = 0,128$

$S = 1,052$

1991 réflexions

188 paramètres

Tous les paramètres des

atomes d'hydrogène

affinés

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0621P)^2]$

+ 0,1161P]

où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{max} < 0,001$

$\Delta\rho_{max} = 0,172 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{min} = -0,113 \text{ e \AA}^{-3}$

Correction d'extinction:

SHELXL93 (Sheldrick,

1993)

Coefficient d'extinction:

0,024(4)

Facteurs de diffusion des

International Tables for

Crystallography (Tome C)

Tableau 1. Paramètres géométriques (Å, °)

C1—C2	1,356(2)	C8—C9	1,419(2)
C1—C6	1,418(2)	C9—C10	1,354(2)
C2—C3	1,397(2)	C9—O2	1,370(2)
C3—C4	1,359(2)	C11—O2	1,443(4)

C4—C5	1.413 (2)	C11—C12	1.472 (6)
C5—C10	1.410 (2)	C12—O1	1.410 (3)
C5—C6	1.421 (2)	C13—O2	1.346 (15)
C6—C7	1.405 (2)	C13—C14	1.57 (2)
C7—C8	1.362 (2)	C14—O1	1.526 (13)
C8—O1	1.371 (2)		
C2—C1—C6	121.1 (2)	O1—C8—C9	121.1 (1)
C1—C2—C3	120.5 (2)	C10—C9—O2	118.7 (1)
C4—C3—C2	120.1 (2)	C10—C9—C8	120.0 (1)
C3—C4—C5	121.3 (1)	O2—C9—C8	121.3 (1)
C10—C5—C4	122.8 (1)	C9—C10—C5	121.4 (1)
C10—C5—C6	118.6 (1)	O2—C11—C12	112.7 (3)
C4—C5—C6	118.6 (1)	O1—C12—C11	112.4 (3)
C7—C6—C1	122.7 (1)	O2—C13—C14	104.8 (10)
C7—C6—C5	119.0 (1)	O1—C14—C13	107.6 (8)
C1—C6—C5	118.3 (1)	C8—O1—C12	115.9 (2)
C8—C7—C6	121.1 (1)	C8—O1—C14	110.3 (5)
C7—C8—O1	118.9 (1)	C13—O2—C9	117.4 (7)
C7—C8—C9	119.9 (1)	C9—O2—C11	114.2 (2)

La largeur de balayage est $(0,75 + 0,5\text{tg}\theta)^\circ$. 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). Deux atomes de carbone du cycle C sont délocalisés sur deux positions C11, C12 et C13, C14 qu'ils occupent avec des taux respectifs 0,79 et 0,21.

Collection des données: CAD-4 EXPRESS (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992; Enraf–Nonius, 1994). Affinement des paramètres de la maille: CAD-4 EXPRESS. Réduction des données: MolEN (Fair, 1990). 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: GS1007). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

Références

- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–S19.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- 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.
- Heertjes, P. M., Ter Horst, A. M. & Persijn, J. M. (1954). *Recl. Trav. Chim.* **73**, 513–528.
- Kingsford-Adaboh, R. & Kashino, S. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 2094–2096.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Magotra, D. K., Gupta, V. K., Rajnikant, Goswami, K. N. & Thappa, R. K. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 2196–2198.
- Pedersen, C. J. (1967). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7017–7034.
- Rudiño-Piñera, E., Juárez-Martínez, G., Panneerselvam, K., Soriano-García, M., Anaya, A. L., García-Santana, C., Mata, R. & Sánchez, P. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 2720–2722.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Universität de Göttingen, Allemagne.
- Zsolnai, L. (1994). *ZORTEP. Program for the Presentation of Thermal Ellipsoids*. Universität d'Heidelberg, Allemagne.

Acta Cryst. (1998). **C54**, 1867–1869

Monoprotonated *o*-Phenylenediamine Dihydrogenphosphate

BASMA TROJETTE, AMEN ALLAH HAJEM, AHMED DRISS AND TAHAR JOUINI

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

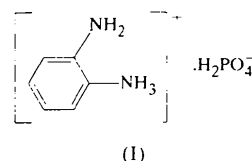
(Received 24 October 1997; accepted 6 July 1998)

Abstract

The crystal structure of 2-aminophenylammonium dihydrogenphosphate, $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2^+\cdot\text{H}_2\text{PO}_4^-$, consists of layers built up from H_2PO_4^- tetrahedra alternating with monoprotonated orthophenylenediamine molecules. Two types of hydrogen bond, $\text{O}—\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{N}—\text{H}\cdots\text{O}$, ensure the cohesion and stability of the structure.

Comment

The structure of the title compound, (I), consists of corrugated inorganic sheets alternating with organic layers consisting of monoprotonated orthophenylenediamine cations. The two types of layer are parallel to the *ab* plane (Fig. 1). In the inorganic layer, the phosphate entities are connected through a strong $\text{O4}—\text{HO4}\cdots\text{O2}^{\text{ii}}$ hydrogen bond [Table 2; symmetry code: (ii) $1+x, y, z$] with an $\text{O}\cdots\text{O}$ distance of 2.513 (2) Å (Brown, 1976), and form infinite $(\text{HPO}_4)_n$ chains parallel to *a*. All bond lengths and angles are typical of these species



(Soumhi & Jouini, 1995; Riou *et al.*, 1993). The phosphate groups also make strong $\text{O3}—\text{HO3}\cdots\text{N2}^{\text{i}}$ hydrogen bonds to the organic cations, with an $\text{O}\cdots\text{N}$ distance of 2.744 (3) Å [symmetry code: (i) $-x, -y, 1-z$]. In addition, the cations participate in no fewer than five other hydrogen bonds of the $\text{N}—\text{H}\cdots\text{O}$ type involving all amino-H atoms, although two of them, $\text{N2}—\text{H1N2}\cdots\text{O1}^{\text{iii}}$ and $\text{N2}—\text{H2N2}\cdots\text{O3}^{\text{v}}$ are comparatively weak [symmetry codes: (iii) $x-1, y, z$; (v) $1-x, -y, 1-z$]. The protonated and therefore positively charged N1 atom is involved in three comparatively strong $\text{N}—\text{H}\cdots\text{O}$ bonds and is clearly donor in nature. Atom N2, by comparison, behaves as an acceptor, participating in an $\text{O}—\text{H}\cdots\text{N}$ bond.