

different conformation. This conformational difference in naphazoline is of interest particularly in visualizing the complementary α -adrenergic receptor sites.

We thank Professor Edgar F. Meyer Jr and Dr Rosemarie Swanson of Texas A. & M. University, College Station, USA for their valuable help. We also thank Bhabha Atomic Research Centre for providing access to their IRIS 80 computer in Calcutta.

References

- BAKER, R. W., CHOTHIA, C., PAULING, P. & WEBER, H. P. (1973). *Mol. Pharmacol.* **9**, 23–32.
 CARLSTRÖM, D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 161–167.
 CARLSTRÖM, D., BERGIN, R. & FALKENBERG, G. (1973). *Q. Rev. Biophys.* **6**, 257–310.
 CODY, V. & DETITTA, G. T. (1979). *J. Cryst. Mol. Struct.* **9**, 33–43.
 DUAX, W. L. (1978). *Mol. Struct. Diffraction Methods*, **6**, 261–328.

- ERNST, S. R. & CAGLE, F. W. JR (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1543–1546.
 GRUNEWALD, G. L., WALTERS, D. E., FLYNN, D. L., ATWOOD, S. D. & GRESE, M. W. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3462–3465.
 HEBERT, H. (1979). *Studies on the Molecular Structure of α - and β -Adrenergic Agents*. Thesis, Karolinska Institute, Stockholm.
 HORN, A. S. (1974). *Biochem. Pharmacol. Suppl.* **23**(1), 320–322.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KENNARD, O., GIACOVAZZO, C., HORN, A. S., MONGIORGI, R. & RIVA DI SANSEVERINO, L. (1974). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1160–1163.
 MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1978). *MULTAN 78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
 WEINER, N. (1980). *The Pharmacological Basis of Therapeutics*, 6th ed., edited by L. S. GOODMAN & A. GILMAN, pp. 144 & 168. New York: Macmillan.
 XRAY ARC (1971). Program system. Agricultural Research Council, London.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 497–499

Structure du Méthyl-2 Phényl-5 Aza-1 Bicyclo[2.1.0]pentanedicarboxylate-2,4 de Diméthyle, $C_{15}H_{17}NO_4$: Un Premier Exemple de Aza-1 Bicyclo[2.1.0]pentane

PAR B. FOUCHET ET M. JOUCLA

Département de Physique Cristalline et Chimie Structurale, ERA au CNRS n° 389, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

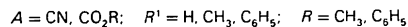
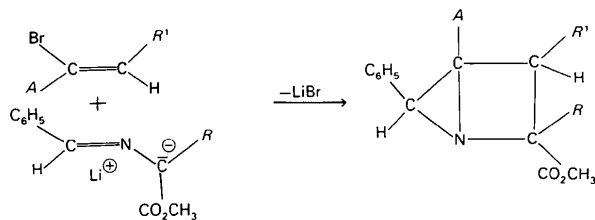
ET L. TOUPET

Groupe de Physique Cristalline, ERA au CNRS n° 015, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 21 juin 1982, accepté le 15 décembre 1982)

Abstract. $M_r = 275.3$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 12.127$ (3), $b = 11.706$ (2), $c = 10.781$ Å, $\beta = 109.3$ (2)°, $V = 1444$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.266$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.086$ mm⁻¹, $T = 293$ K, $F(000) = 584$, $R = 0.049$ for 960 observations [$I > 0.6\sigma(I)$]. This compound is the first example of a 1-azabicyclo[2.1.0]pentane and the X-ray analysis was necessary to confirm such a structure and for stereochemical studies.

Introduction. La formation des aza-1 bicyclo[2.1.0]pentanes résulte de la réaction des anions d'imines dérivées d'amino-acides avec des alcènes portant sur le même atome de carbone un groupement électroattracteur et un groupement nucléofuge (Fouchet, Joucla & Hamelin, 1981):



L'originalité de ce type de composé ainsi que le problème stéréochimique soulevé par cette réaction ont rendu nécessaire l'étude à l'aide de rayons X.

Partie expérimentale. Les cristaux ont été préparés par évaporation lente d'une solution dans un mélange

éther-éther de pétrole et se présentent sous forme prismatique. Les films réalisés sur chambre de Weissenberg ont permis de déterminer les paramètres et le groupe d'espace du produit. Ces données ont été affinées par moindres carrés sur diffractomètre. Les mesures d'intensité ($1^\circ < \theta < 25^\circ$, balayage = 1°) ont fourni 2737 réflexions dont 713 avec $I > \sigma(I)$, l'appareil utilisé étant un diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius du Centre de Diffractométrie de l'Université de Rennes; la résolution a été faite au moyen des méthodes directes (Germain, Main & Woolfson, 1971) avec les programmes SDP Enraf-Nonius (Frenz, 1978); l'ensemble des atomes lourds a été déterminé avec le meilleur jeu de réflexions et les atomes d'hydrogène ont tous été déterminés par série différence (entre les densités électroniques 0,44 et 0,37 e Å⁻³) après affinement anisotrope des atomes lourds; le dernier affinement effectué sur tous les atomes (le coefficient d'agitation thermique des atomes d'hydrogène n'a pas été pris en compte) avec 960 observations [$I > 0,6 \sigma(I)$] selon le schéma $1/w = 1/4 [\sigma^2(I) + (0,04)^2 I]$ a donné: $R = 0,049$ et $R_w = 0,052$ avec un déplacement maximal de paramètre de 0,26σ.

Discussion. Les paramètres d'atomes lourds* et les B_{eq} correspondants sont donnés dans le Tableau 1. Les longueurs des liaisons et les angles du motif bicyclique sont représentés sur la Fig. 1. La planéité du cycle

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes, des coordonnées des atomes d'hydrogène et des longueurs et angles des liaisons ont été déposées à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38303: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et paramètres thermiques isotropes équivalents (Å²) des atomes lourds

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j \quad (\text{Willis \& Pryor, 1975}).$$

	x	y	z	B_{eq}
O(1)	-0,0833 (4)	0,2702 (4)	0,2810 (5)	8,8 (2)
O(2)	-0,0384 (3)	0,1045 (4)	0,3779 (4)	5,5 (1)
O(3)	0,2926 (4)	0,3961 (4)	0,5450 (4)	6,2 (1)
O(4)	0,2910 (4)	0,4685 (4)	0,3542 (4)	6,9 (2)
N	0,1890 (4)	0,1755 (4)	0,3982 (4)	3,0 (1)
C(1)	0,2988 (5)	0,1753 (5)	0,3637 (6)	3,6 (2)
C(2)	0,2315 (4)	0,2853 (5)	0,3484 (5)	3,0 (2)
C(3)	0,1286 (4)	0,2811 (5)	0,2201 (5)	3,1 (2)
C(4)	0,0870 (4)	0,1712 (6)	0,2694 (5)	3,4 (2)
C(5)	0,0739 (5)	0,0604 (5)	0,1877 (6)	4,5 (2)
C(6)	-0,0208 (5)	0,1913 (5)	0,3076 (6)	3,9 (2)
C(7)	-0,1312 (5)	0,1118 (7)	0,4323 (6)	6,6 (2)
C(8)	0,2756 (5)	0,3863 (5)	0,4309 (5)	3,1 (2)
C(9)	0,3370 (8)	0,5754 (6)	0,4189 (6)	8,5 (3)
C(10)	0,4077 (5)	0,1594 (5)	0,4798 (5)	3,2 (2)
C(11)	0,5132 (5)	0,1496 (5)	0,4575 (5)	4,1 (2)
C(12)	0,6165 (5)	0,1335 (5)	0,5591 (7)	5,2 (2)
C(13)	0,6157 (6)	0,1264 (6)	0,6857 (6)	5,5 (2)
C(14)	0,5108 (5)	0,1325 (6)	0,7078 (6)	5,0 (2)
C(15)	0,4077 (5)	0,1494 (6)	0,6040 (6)	4,4 (2)

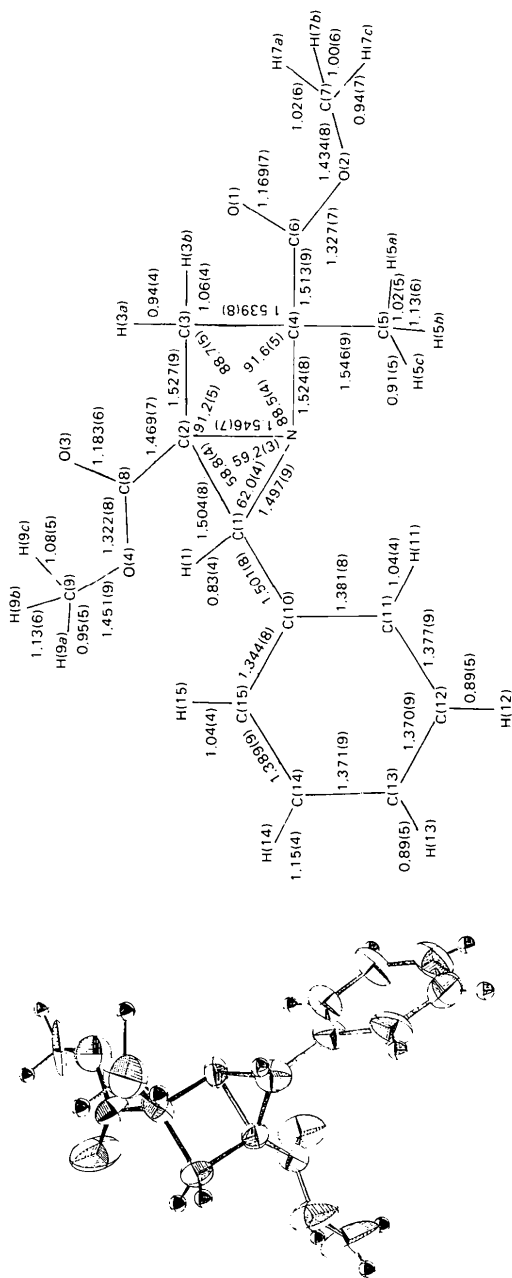


Fig. 1. Distances (Å) et angles (°) principaux.

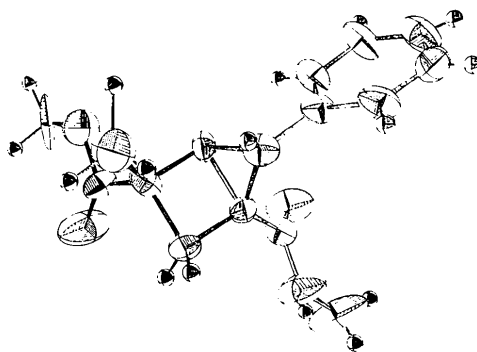


Fig. 2. Vue en perspective selon le programme ORTEP.

aromatique et la stéréochimie *syn* des groupements méthoxycarbone est satisfaisante en dépit de l'agitation thermique importante des atomes C(5), C(9) et C(13). Le motif aza-1 bicyclo[2.1.0]pentane présente un angle dièdre de 68,7 (5)°, valeur attendue du fait des tensions internes existantes dans un tel motif. Le cycle azétidine est rigoureusement plan.

Cette étude, comme le montre la vue en perspective (Johnson, 1965) de la Fig. 2, confirme la position *cis* du phényle et du groupe ester porté par le carbone tête de pont, ainsi que la position *cis* des deux groupes ester.

Références

- FOUCHET, B., JOUCLA, M. & HAMELIN, J. (1981). *Tetrahedron Lett.* p. 3397.
- FRENZ, B. A. (1978). *Enraf-Nonius CAD-4 SDP. A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination in Crystallography*. Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- WILLIS, B. T. M. & PRYOR, A. W. (1975). *Thermal Vibrations in Crystallography*, pp. 101–102. Cambridge Univ. Press.

Acta Cryst. (1983). C39, 499–502

Structure of 5,7-Dihydroxy-8-(2-methylbutyryl)-4-*n*-pentyl-3,4-dihydrocoumarin (Dihydromammea C/OB), C₁₉H₂₆O₅*

BY CARL H. SCHWALBE

Department of Pharmacy, The University of Aston in Birmingham, Gosta Green, Birmingham B4 7ET, England

AND PETER G. WATERMAN

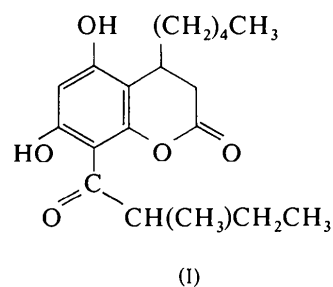
Phytochemistry Research Laboratory, School of Pharmaceutical Sciences, University of Strathclyde, Glasgow G1 1XW, Scotland

(Received 7 September 1982; accepted 17 December 1982)

Abstract. $M_r = 334.38$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 8.737$ (1), $b = 8.808$ (9), $c = 24.009$ (4) Å, $U = 1848$ (2) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.20$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.051$ mm⁻¹, $F(000) = 720$, $T = 294$ (2) K. Final $R = 0.041$ for 1315 observed reflections. The structure established chemically is confirmed. The attachment of the *n*-pentyl side chain to the dihydrocoumarin ring is found to be axial, and the non-equivalence to NMR of methylene protons in the 2-methylbutyryl side chain is attributed to the restricted rotation of this group.

Introduction. Mammea coumarin C/OB (I) is an unusual dihydrocoumarin derivative that has been isolated, as a minor component, from the seeds of the West African tree *Mammea africana* Sabine (Guttiferae) (Crichton & Waterman, 1978). Identification of (I) was achieved largely on the basis of ¹H and ¹³C NMR data and comparison with that obtained for similarly substituted coumarins and simple dihydrocoumarins. These data indicated the presence of strong intramolecular hydrogen bonding in (I) but failed to yield information regarding the shape of the lactone ring. Furthermore the observed coupling between the C(3) protons and the C(4) proton (90 MHz, $J_1 = 7$, $J_2 = 3$ Hz), while suggesting an axial configuration for the C(4) *n*-pentyl substituent, left this assignment open to doubt. In order to clarify these matters and to gain

further insight into the striking spectral features of this compound, a crystal-structure determination was undertaken.



Experimental. Needle crystals of (I) obtained from a light petroleum solution, crystal $0.8 \times 0.3 \times 0.04$ mm selected for examination on an Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer; unit-cell dimensions obtained by least-squares analysis of setting angles of 25 diffraction maxima measured with graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation; intensities collected by ω - 2θ scans for θ 2–25°; 1931 reflections measured merged to give 1899 unique data ($R_{\text{int}} = 0.030$), of which 1315 were considered observed ($F > 3\sigma$); standard deviations assigned on basis of counting statistics and instrument instability; intensities corrected for Lorentz-polarization effects but not for absorption; structure solved by *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) and refined with *SHELX* (Sheldrick, 1976); after non-H coordinates and isotropic temperature factors

* Contribution from the Crystallography Unit, Universities of Aston and Birmingham.