

Table 6. Average bond lengths (Å) in cations (1)–(3) and related model systems

Compound	C ⁺ –N		C ⁺ –C	N ⁺ –N
	Terminal	Central		
(1a) ^a	1.308	—	1.381	—
(2a)	1.303	1.322	—	—
(3a)	1.294	1.324	1.379	1.323
(3b)	1.290	1.316	1.381	1.289
Benzene ^b	—	—	1.397	—
Pyridine ^c	—	1.336	1.378, 1.381	—
Pyridazine ^d hydrochloride	—	1.314	1.377, 1.406	1.334

References: (a) Matthews *et al.* (1973); (b) Bacon, Curry & Wilson (1964); (c) Mootz & Wussow (1981); (d) Ottersen (1975).

The observed trends in the bond angles within the delocalized systems of compounds (2)–(3) may be explained in terms of non-bonded interactions and lone-pair repulsions. Thus the narrow angle at the central nitrogen atom of (2a) [115.9 (7)°], which is similar to that of pyridine (116.6°) (Mootz & Wussow, 1981), is presumably due to lone-pair effects. The angle at N(2) of structures (3a) and (3b), weighted mean 120.6 (6)°, is rather wider, and this may be caused by competing effects of lone-pair repulsions, and of non-bonded interactions between the 1-(Z)-methyl group [C(11)] and the central hydrogen atom, H(3). Relief of non-bonded interactions between the central hydrogen atom and the 5-(Z)-methyl group of (3a) and (3b) [C(51)] probably explains the exceptionally wide angle [weighted mean 126.7 (6)°] at C(4) and the narrow angle [114.2 (10)°] at the central carbon of these structures. In the latter case, the absence of a hydrogen atom at the 2-position allows the hydrogen attached to C(4) to move closer to N(2).

The angles subtended by the N-methyl groups at the terminal nitrogen atoms also follow trends which can be rationalized on the basis of non-bonded interactions.

Thus the angle between the (Z)-methyl group, C(11) or C(51), and the chain is always >120°, but the effect is less pronounced in (2a) which has no central hydrogen atom. Similarly, the absence of a hydrogen at position 2 in (3) allows a much smaller angle between the (E)-methyl group, C(12), and the chain.

Earlier spectroscopic data (McNab, 1978) had suggested that structure (A) was the predominant canonical form of the unsymmetrical cation (3). A comparison of C–N and C–C bond lengths within the series (1)–(3) shows that such non-equivalence has a negligible effect on the structure, and that the cation is best represented as a fully delocalized system.

References

- BACON, G. E., CURRY, N. A. & WILSON, S. A. (1964). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **279**, 98–110.
- BERNSTEIN, J., REGEV, H. & HERBSTSTEIN, F. H. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1170–1175.
- GOLD, H. (1960). *Angew. Chem.* **72**, 956–959.
- HANDA, R. & SAHA, N. N. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 554–560.
- JONES, P. G. & KENNARD, O. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 627–630.
- McNAB, H. (1978). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, pp. 1023–1029.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MATTHEWS, B. W., STENKAMP, R. E. & COLMAN, P. M. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 449–454.
- MOOTZ, D. & WUSSOW, H.-G. (1981). *J. Chem. Phys.* **75**, 1517–1522.
- NAGEL, M. & ALLMANN, R. (1981). *Cryst. Struct. Commun.* **10**, 905–908.
- OTTERSEN, T. (1975). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **29**, 637–640.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- WING, R., DREW, H., TAKANO, T., BROKA, C., TANAKA, S., ITAKURA, K. & DICKERSON, R. E. (1980). *Nature (London)*, **287**, 755–758.
- ZEDLER, A. & KULPE, S. (1970). *Z. Chem.* **10**, 267–268.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 1101–1103

Structure d'Agents Mutagènes. II. Le Méthoxy-8 Nitro-2 Naphto[2,1-b]furanne, C₁₃H₉NO₄

PAR JEAN-PIERRE BIDEAU, GEORGES BRAVIC, MICHEL COTRAIT ET CHRISTIAN COURSEILLE

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, LA 144 CNRS, Université de Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence CEDEX, France

(Reçu le 6 octobre 1982, accepté le 25 avril 1983)

Abstract. $M_r = 243.2$, $P2_1/c$, $a = 9.400$ (3), $b = 10.945$ (3), $c = 10.738$ (4) Å, $\beta = 97.80$ (2)°, $V = 1094.5$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.48$, $D_x = 1.476$ g cm⁻³, Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.54184$ Å, $\bar{\mu} = 9.5$ cm⁻¹, $F(000) = 504$,

$T = 298$ K, $R = 0.056$ for 1159 reflections. This is an isomer of the 7-methoxy analog (R 7000), the most effective mutagenic agent, to which it is very similar as far as geometrical parameters are concerned.

Introduction. Dans la série des naphtofurannes de synthèse (Royer & Buisson, 1980; Cavier, Buisson, Lemoine & Royer, 1981) le méthoxy-7 nitro-2 naphto[2,1-*b*]furanne (R 7000), dont la structure cristalline a été déterminée récemment (Bravic, Bideau & Courseille, 1982), semble être un agent mutagène particulièrement efficace (Weill-Thevenet, Buisson, Royer & Hofnung, 1981).

Dans le but d'établir des relations structure-activité nous avons entrepris l'étude structurale d'une série de molécules homologues du R7000 possédant un noyau naphtofurannique et qui présentent par ailleurs des propriétés antibactériennes et protozoocides remarquables. Nous présentons ici la structure cristalline d'un isomère du R7000, résultant du branchement différent du groupe méthoxy sur le noyau naphto[2,1-*b*]furanne au niveau de l'atome C(8) au lieu de l'atome C(7) (voir Fig. 1).

Partie expérimentale. Synthèse par l'équipe de R. Royer (INSERM, Paris), D_m par flotation, prismes de couleur orangée (acétone + benzène), $0,4 \times 0,4 \times 0,5$ mm, $\mu R = 0,38$, monochromateur en graphite, diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius, 14 réflexions avec $\theta > 30^\circ$ pour détermination des paramètres, $h_{\max} = 10$, $k_{\max} = 11$, $l_{\max} = 11$, balayage $\omega-2\theta$, $2\theta < 120^\circ$, correction Lp, absorption négligée, pas de décroissance des intensités avec le temps, 1616 réflexions dont 1159 avec $I > 3\sigma(I)$; méthodes directes, programme MULTAN78 (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978), affinement B_i puis β_{ij} des atomes C, N, O par moindres carrés (blocs diagonaux), CII IRIS 80, minimisation de $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ avec $w = 1$ si $|F_o| < p$ et $w = p^2/F_o^2$ si $|F_o| > p$ où $p = (F_o^2 \max/10)^{1/2}$, $R = 0,086$; hydrogènes en position théorique, poursuite affinement: R final = 0,056,* facteurs de diffusion ceux de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Discussion. Les coordonnées atomiques finales et les facteurs thermiques sont rassemblés dans le Tableau 1. La Fig. 2 représente la molécule projetée sur son plan moyen.

Les longueurs de liaison et les angles de valence (Tableau 2) sont en très bon accord avec ceux trouvés pour le méthoxy-7 nitro-2 naphto[2,1-*b*]furanne (R7000). Notons simplement que l'encombrement du groupement méthoxy provoque une dissymétrie des angles C—C—O: 124 et 114° respectivement pour C(9)—C(8)—O(81) et C(7)—C(8)—O(81). Si les deux cycles benzéniques et le cycle furannique sont parfaitement plans, le noyau naphtofurannique n'est qu'approx-

imativement plan. Les atomes O(22) et O(23) du groupe NO₂ s'en écartent sensiblement, l'angle de torsion autour de la liaison C(2)—N(1) étant égal à $6,1(5)^\circ$. Les atomes O(81) et C(82) du groupe OCH₃ s'en écartent légèrement, mais sont pratiquement situés dans le plan du cycle benzénique adjacent.

L'équation du plan moyen du cycle naphtofurannique est le suivant: $0,6790x + 0,0444y + 0,7328z = 5,0271$. Les écarts en Å des différents atomes au plan moyen sont les suivants: O(1): 0,029 (3); C(2): -0,003 (5); C(3): -0,037 (5); C(4): 0,023 (5); C(5): -0,005 (5); C(6): -0,024 (5); C(7): 0,006 (5); C(8): 0,041 (5); C(9): 0,023 (5); C(10): -0,017 (5); C(11): -0,029 (5); C(12): -0,027 (5); C(13): 0,008 (5); N(21): 0,027 (4); O(22): -0,105 (4); O(23): 0,176 (3); O(81): 0,091 (3); C(82): 0,101 (5).

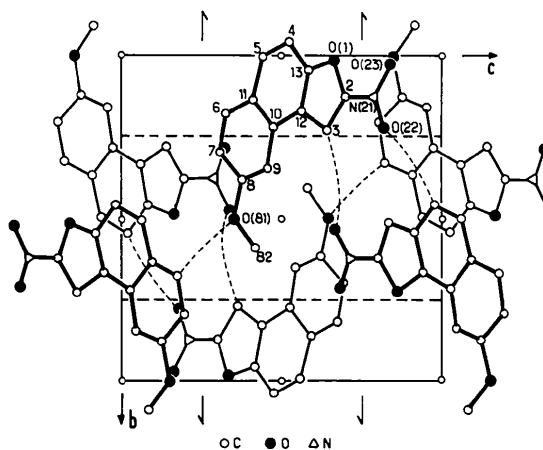


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à l'axe Ox.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) avec leurs écarts-types et les facteurs de température équivalents (\AA^2) (atomes d'hydrogène exceptés)

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$$

	x	y	z	B_{eq}
O(1)	0,0720 (2)	0,0174 (2)	0,6742 (2)	4,0 (1)
C(2)	0,0224 (4)	0,1276 (3)	0,7081 (3)	3,7 (1)
C(3)	0,0730 (3)	0,2237 (3)	0,6488 (3)	3,6 (1)
C(4)	0,2351 (4)	-0,0406 (3)	0,5243 (3)	4,3 (2)
C(5)	0,3167 (4)	0,0062 (3)	0,4405 (3)	4,5 (2)
C(6)	0,4173 (4)	0,1785 (3)	0,3310 (3)	4,5 (2)
C(7)	0,4323 (4)	0,3010 (3)	0,3126 (3)	4,6 (2)
C(8)	0,3590 (4)	0,3854 (3)	0,3805 (3)	4,0 (1)
C(9)	0,2701 (4)	0,3466 (3)	0,4639 (3)	3,7 (1)
C(10)	0,2536 (3)	0,2201 (3)	0,4827 (3)	3,4 (1)
C(11)	0,3287 (4)	0,1337 (3)	0,4167 (3)	4,0 (1)
C(12)	0,1646 (3)	0,1711 (3)	0,5681 (3)	3,4 (1)
C(13)	0,1601 (4)	0,0456 (3)	0,5864 (3)	3,7 (1)
N(21)	-0,0708 (3)	0,1236 (2)	0,8002 (3)	4,5 (1)
O(22)	-0,1265 (3)	0,2194 (2)	0,8263 (3)	6,9 (2)
O(23)	-0,0924 (3)	0,0259 (2)	0,8494 (3)	6,6 (1)
O(81)	0,3855 (3)	0,5052 (2)	0,3558 (2)	5,1 (1)
C(82)	0,3120 (4)	0,5957 (3)	0,4183 (4)	5,1 (2)

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38533: 12 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.

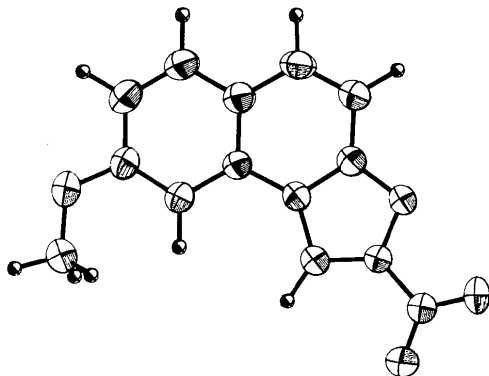


Fig. 2. Tracé ORTEP (Johnson, 1965) de la molécule projetée sur son plan moyen.

Tableau 2. Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons intramoléculaires avec leurs écarts-types

O(1)—C(2)	1,360 (4)	C(2)—O(1)—C(13)	104,2 (2)
O(1)—C(13)	1,372 (4)	O(1)—C(2)—C(3)	114,1 (3)
C(2)—C(3)	1,350 (5)	O(1)—C(2)—N(21)	115,4 (3)
C(2)—N(21)	1,408 (5)	C(3)—C(2)—N(21)	130,4 (3)
C(3)—C(12)	1,423 (5)	C(2)—C(3)—C(12)	104,7 (3)
C(4)—C(5)	1,359 (5)	C(5)—C(4)—C(13)	115,3 (3)
C(4)—C(13)	1,400 (5)	C(4)—C(5)—C(11)	123,6 (3)
C(5)—C(11)	1,426 (5)	C(7)—C(6)—C(11)	121,2 (3)
C(6)—C(7)	1,365 (5)	C(6)—C(7)—C(8)	120,0 (3)
C(6)—C(11)	1,410 (5)	C(7)—C(8)—C(9)	121,1 (3)
C(7)—C(8)	1,414 (5)	C(7)—C(8)—O(81)	114,4 (3)
C(8)—C(9)	1,373 (5)	C(9)—C(8)—O(81)	124,5 (3)
C(8)—O(81)	1,367 (4)	C(8)—C(9)—C(10)	119,0 (3)
C(9)—C(10)	1,411 (5)	C(9)—C(10)—C(11)	120,6 (3)
C(10)—C(11)	1,425 (5)	C(9)—C(10)—C(12)	123,1 (3)
C(10)—C(12)	1,427 (4)	C(11)—C(10)—C(12)	116,3 (3)
C(12)—C(13)	1,389 (5)	C(5)—C(11)—C(6)	121,7 (3)
N(21)—O(22)	1,222 (4)	C(5)—C(11)—C(10)	120,2 (3)
N(21)—O(23)	1,221 (4)	C(6)—C(11)—C(10)	118,0 (3)
O(81)—C(82)	1,426 (5)	C(3)—C(12)—C(10)	134,1 (3)
		C(3)—C(12)—C(13)	106,3 (3)
		C(10)—C(12)—C(13)	119,6 (3)
		O(1)—C(13)—C(4)	124,4 (3)
		O(1)—C(13)—C(12)	110,7 (3)
		C(4)—C(13)—C(12)	124,9 (3)
		C(2)—N(21)—O(22)	117,5 (3)
		C(2)—N(21)—O(23)	119,1 (3)
		O(22)—N(21)—O(23)	123,4 (3)
		C(8)—O(81)—C(82)	117,5 (3)

La cohésion cristalline est assurée essentiellement par des interactions du type C—H...O mettant en jeu les oxygènes des groupes —NO₂ et —OCH₃, l'oxygène du cycle furannique n'étant impliqué dans aucune liaison

Acta Cryst. (1983). **C39**, 1103–1105

3',5'-Di-O-acetyl-2'-deoxy-5-iodouridine, C₁₃H₁₅IN₂O₇

By C. C. WILSON, J. N. LOW AND D. W. YOUNG

Carnegie Laboratory of Physics, University of Dundee, Dundee DD1 4HN, Scotland

(Received 14 February 1983; accepted 5 May 1983)

Abstract. $M_r = 438.2$, monoclinic, $P2_1$, $a = 7.674$ (8), $b = 7.743$ (8), $c = 13.414$ (5) Å, $\beta = 91.2$ (1)°, $U = 796.88$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.826$ g cm⁻³, $Mo K\alpha$, $\lambda =$

0108-2701/83/081103-03\$01.50

(Fig. 1): (a) O(22')...C(4^{iii+c}): 3,310 (5); O(22')...H(104^{iii+c}): 2,41 (4) Å; (b) C(3')...O(23^{iii+c}): 3,312 (5); H(103')...O(23^{iii+c}): 2,34 (4) Å; (c) O(81')...C(6^{iii+a}): 3,473 (5); O(81')...H(106^{iii+a}): 2,43 (4) Å. Code de symétrie: (iii) $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

Contrairement au R7000 et à des molécules analogues (Cotrait, Bideau & Bravic, 1983) on n'observe pas d'empilements moléculaires résultant du recouvrement des orbitales π . Ceci est probablement dû au nombre plus élevé des liaisons CH...O, qui, de plus, sont présentement plus courtes et l'emportent donc sur les forces de stacking.

A ces liaisons spécifiques s'ajoutent de nombreux contacts carbone-carbone, carbone-hydrogène, etc.

La molécule présentement étudiée (R6998) et son homologue le R7000 ne diffèrent que par la forme globale de la molécule (position du groupement méthoxy). Bien qu'on ne sache pas encore comment agissent ces molécules, une différence d'activité entre les deux substances nous semble devoir être uniquement due à des facteurs stéréochimiques. Seule la comparaison des conformations moléculaires d'un plus grand nombre de composés analogues permettra éventuellement d'établir des relations structure-activité.

Dans le cristal, les liaisons de type C—H...O sont présentes dans les deux molécules mais seul le R7000 présente des empilements (interactions par électrons π).

Références

- BRAVIC, G., BIDEAU, J. P. & COURSEILLE, C. (1982). *Cryst. Struct. Commun.* **11**, 409–412.
- CAVIER, R., BUISSON, J. P., LEMOINE, J. & ROYER, R. (1981). *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.* **16**, 73–76.
- COTRAIT, M., BIDEAU, J. P. & BRAVIC, G. (1983). A publier.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- ROYER, R. & BUISSON, J. P. (1980). *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.* **15**, 275–278.
- WEILL-THEVENET, N., BUISSON, J. P., ROYER, R. & HOFNUNG, M. (1981). *Mutat. Res.* **88**, 355–362.

0.71069 Å, $\mu = 18.93$ cm⁻¹, $F(000) = 432$, $T = 293$ K, $R = 0.064$ for 1828 observed reflexions (Friedel pairs not merged). The sugar-ring pucker is found to be

© 1983 International Union of Crystallography