

An analogous compound (*2b*) containing a Cl atom was obtained by chlorinating (*2a*). (*2b*) gave smaller crystals than (*2a*), but as it appeared to be isomorphous with (*2a*) ($P2_1/c$, $a = 10.38$, $b = 6.72$, $c = 31.96$ Å, $\beta = 90.2^\circ$), an attempt was made to collect a data set in order to locate the Cl atom. Refinement of Cl coordinates and temperature factor using the 135 largest observed structure factors for (*2b*) and structure factors calculated from the atomic coordinates of (*2a*) (isotropic temperature factors, H atoms included) and a calculated pseudoaxial Cl gave increasingly large Cl temperature factors. However, using a calculated pseudoequatorial Cl [configuration depicted in (*2b*)] gave convergence at $x = 0.464$ (4), $y = -0.246$ (7), $z = 0.822$ (1) Å, and $B = 5$ (1) Å², with $R = 0.118$, clearly indicating the Cl position.

We wish to thank the University of Arizona Computer Center for computer time.

References

- BUCOURT, R. (1974). *Top. Stereochem.* **8**, 159–224.
 CORFIELD, P. W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197–204.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 322–324

Structure d'Agents Mutagènes. III. Le Méthoxy-8 Nitro-2 Naphto[2,3-*b*]furanne, C₁₃H₉NO₄

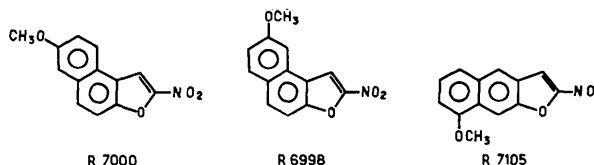
PAR JEAN-PIERRE BIDEAU, GEORGES BRAVIC, MICHEL COTRAIT ET CHRISTIAN COURSEILLE

Laboratoire de Cristallographie, LA 144, 351 cours de la Libération, 33405 Talence CEDEX, France

(Reçu le 25 avril 1983, accepté le 13 octobre 1983)

Abstract. $M_r = 243.2$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.175$ (1), $b = 7.411$ (1), $c = 11.340$ (2) Å, $\alpha = 89.10$ (1), $\beta = 107.58$ (1), $\gamma = 108.63$ (1)°, $V = 542.6$ Å³, $Z = 2$, $D_m = 1.48$, $D_x = 1.489$ g cm⁻³, $Cu K\alpha$, $\lambda = 1.5418$ Å, $\mu = 9.5$ cm⁻¹, $F(000) = 252$, room temperature, final $R = 0.047$ for 1435 observed reflections. The title compound is an isomer of the 7-methoxy analog (R7000), the most effective mutagenic agent; geometrical parameters are very similar in the two compounds. Molecules are stacked in columns with a quasi-regular spacing of 3.35 Å. Cohesion between columns results in CH...O interactions.

propriétés antibactériennes et protozoocides remarquables. Nous présentons ici la structure cristalline d'un isomère du R7000, le R7105 que nous comparerons également avec un autre isomère, le R6998 (Bideau, Bravic, Cotrait & Courseille, 1983).



Introduction. Dans la série des naphthofurannes de synthèse (Royer & Buisson, 1980; Cavier, Buisson, Lemoine & Royer, 1981) le méthoxy-7 nitro-2 naphtho[2,1-*b*]furanne (R7000), dont la structure cristalline a été déterminée récemment (Bravic, Bideau & Courseille; 1982), semble être un agent mutagène particulièrement efficace (Weill-Thévenet, 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 naphthofuranne et qui présentent par ailleurs des

Partie expérimentale. Prismes de couleur orangée (solution benzène + acétone). Monocristal $0,3 \times 0,4 \times 0,5$ mm, $\mu R = 0,42$. D_m par flottation. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4, monochromateur en graphite. Optimisation des paramètres cristallins par minimisation des angles d'Euler de 12 réflexions. Balayage $\omega-2\theta$, $\Delta\theta = (0,8 + 0,14\text{tg}\theta)^\circ$, ouverture du détecteur: $(1,3 + 1,0\text{tg}\theta)$ mm, $2\theta < 120^\circ$, $\frac{1}{2}$ Ewald sphère. Correction Lp, absorption négligée. Pas de décroissance des intensités de références (040, 320, 006) avec le temps. 1604 réflexions mesurées dont 1435 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 IRIS80, minimisation de $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ avec $w = 1$ si $|F_o| < p$ et $w = p^2/F_o^2$ si $|F_o| > p$ avec $p = [F_o^2(\max)/10]^{1/2}$. Facteurs de diffusion de Cromer & Waber (1974), pour C, N et O, et de Stewart, David & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène placés en positions théoriques. R final = 0,047, $R_w = 0,052$, $S = 1,36$. $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,5$. $\Delta\rho = 0,3$ e \AA^{-3} .

Discussion. Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 1.* La Fig. 1 est une projection de la structure parallèlement à l'axe OX , et la Fig. 2 est un tracé ORTEP de la molécule. Les longueurs de liaison et les angles de valence (Tableau 2) sont en très bon accord avec ceux trouvés pour le R7000 et le méthoxy-8 nitro-2 naphto[2,1-*b*]furanne (R6998). L'encombrement du groupement méthoxy provoque une dissymétrie des angles C—C—O: 125 et 113° respectivement pour C(7)—C(8)—O(81) et C(10)—C(8)—O(81). Le noyau naphtofurannique est pratiquement plan; les atomes O(22) et O(23) du groupe NO₂ s'écartent très légèrement du plan moyen tandis que les atomes O(81) et C(82) du groupe OCH₃ s'en éloignent sensiblement (0,097 et 0,214 Å).

* 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 38964; 13 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 B_{eq} avec écarts-type entre parenthèses

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq} (Å ²)
O(1)	0,7082 (2)	0,2956 (2)	0,9743 (1)	3,3 (1)
C(2)	0,6075 (3)	0,3348 (3)	0,8604 (2)	3,3 (1)
C(3)	0,6130 (3)	0,5165 (4)	0,8500 (2)	3,5 (1)
C(4)	0,7927 (4)	0,7950 (3)	1,0248 (2)	3,4 (1)
C(5)	0,9795 (4)	1,0252 (4)	1,2099 (3)	4,4 (1)
C(6)	1,0940 (4)	1,0635 (4)	1,3322 (3)	4,9 (1)
C(7)	1,1546 (4)	0,9212 (4)	1,4032 (2)	4,3 (1)
C(8)	1,0957 (3)	0,7411 (3)	1,3492 (2)	3,4 (1)
C(9)	0,9028 (3)	0,5015 (3)	1,1675 (2)	3,0 (1)
C(10)	0,9695 (3)	0,6902 (3)	1,2219 (2)	2,9 (1)
C(11)	0,9129 (3)	0,8369 (3)	1,1514 (2)	3,2 (1)
C(12)	0,7320 (3)	0,6112 (3)	0,9721 (2)	3,0 (1)
C(13)	0,7877 (3)	0,4703 (3)	1,0452 (2)	2,8 (1)
N(21)	0,5082 (3)	0,1747 (3)	0,7680 (2)	4,2 (1)
O(22)	0,4168 (3)	0,2081 (3)	0,6638 (2)	5,6 (1)
O(23)	0,5189 (3)	0,0184 (3)	0,7966 (2)	5,6 (1)
O(81)	1,1484 (3)	0,5928 (2)	1,4066 (1)	4,3 (1)
O(82)	1,2862 (5)	0,6336 (5)	1,5328 (2)	5,8 (1)

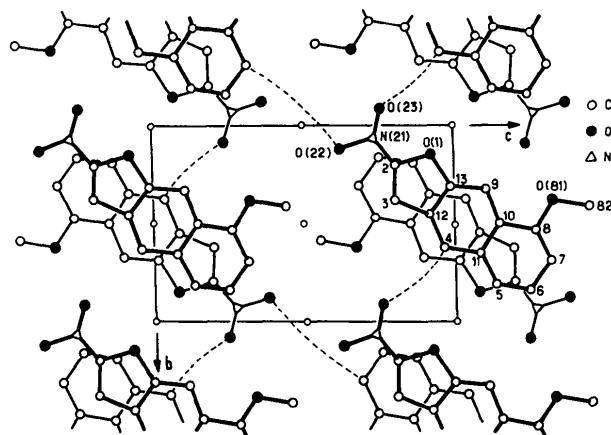


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à l'axe OX .

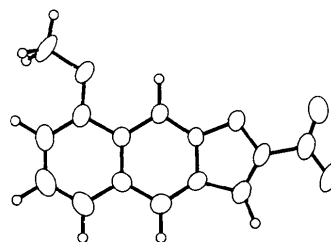


Fig. 2. Tracé ORTEP (Johnson, 1965) de la molécule. Les contours correspondent à 50% de probabilité.

Tableau 2. Longueurs de liaisons (Å) et angles de valence (°) et leurs écarts-type

O(1)—C(2)	1,354 (3)	C(2)—O(1)—C(13)	104,0 (2)
O(1)—C(13)	1,390 (3)	O(1)—C(2)—C(3)	115,6 (3)
C(2)—C(3)	1,338 (4)	O(1)—C(2)—N(21)	115,2 (2)
C(2)—N(21)	1,436 (4)	C(3)—C(2)—N(21)	129,1 (3)
C(3)—C(12)	1,440 (4)	C(2)—C(3)—C(12)	104,5 (3)
C(4)—C(11)	1,412 (4)	C(11)—C(4)—C(12)	118,5 (3)
C(4)—C(12)	1,375 (4)	C(6)—C(5)—C(11)	120,0 (3)
C(5)—C(6)	1,362 (5)	C(5)—C(6)—C(7)	121,6 (3)
C(6)—C(7)	1,416 (5)	C(6)—C(7)—C(8)	119,6 (3)
C(5)—C(11)	1,424 (4)	C(7)—C(8)—C(10)	121,5 (3)
C(7)—C(8)	1,358 (4)	C(7)—C(8)—O(81)	125,2 (3)
C(8)—C(10)	1,434 (4)	C(10)—C(8)—O(81)	113,3 (2)
C(8)—O(81)	1,367 (4)	C(10)—C(9)—C(13)	116,3 (2)
C(9)—C(10)	1,409 (4)	C(18)—C(10)—C(9)	121,2 (2)
C(9)—C(13)	1,361 (4)	C(8)—C(10)—C(11)	118,0 (2)
C(10)—C(11)	1,430 (4)	C(9)—C(10)—C(11)	120,8 (2)
C(12)—C(13)	1,406 (4)	C(4)—C(11)—C(5)	120,5 (3)
N(21)—O(22)	1,230 (4)	C(4)—C(11)—C(10)	120,1 (3)
N(21)—O(23)	1,218 (4)	C(5)—C(11)—C(10)	119,3 (3)
O(81)—C(82)	1,444 (4)	C(3)—C(12)—C(4)	134,5 (3)
		C(3)—C(12)—C(13)	106,0 (2)
		C(4)—C(12)—C(13)	119,6 (3)
		O(1)—C(13)—C(9)	125,3 (2)
		O(1)—C(13)—C(12)	110,0 (2)
		C(9)—C(13)—C(12)	124,7 (2)
		C(2)—N(21)—O(22)	116,1 (3)
		C(2)—N(21)—O(23)	119,2 (3)
		O(22)—N(21)—O(23)	124,8 (3)
		C(8)—O(81)—C(82)	117,3 (2)

Comme pour le R7000, la cohésion cristalline est assurée simultanément par des interactions du type CH...O mettant en jeu les oxygènes des groupes $-\text{NO}_2$ et $-\text{OCH}_3$ [(*a*) O(22,I)...C(7,I + *a* + *b* + *c*) = 3,33, O(22,I)...H(107,I + *a* + *b* + *c*) = 2,41 Å; (*b*) O(23,I)...C(4,I - *b*) = 3,49, O(23,I)...H(104,I - *b*) = 2,50 Å] et par des interactions résultant du recouvrement des orbitales π de molécules parallèles et superposées (forces de stacking); ces dernières forment un empilement quasi régulier avec des distances interplanaires de 3,33 et 3,37 Å.

La molécule présentement étudiée (R7105) et ses homologues les R7000 et R6998 ne diffèrent apparemment que par leur forme globale. Bien qu'on ne sache pas encore comment agissent ces molécules, les différences d'activité entre ces substances pourraient être dues simultanément à leur géométrie et à la distribution des charges atomiques du noyau naphthofuranne.

Acta Cryst. (1984). C40, 324–327

Structure of Ethyl (*Z*)-*N*-Acetyldehydrophenylalaninate, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3$

By D. AJÒ

Istituto di Chimica e Tecnologia dei Radioelementi del CNR, Corso Stati Uniti, 35100 Padova, Italy

V. BUSETTI

Istituto di Chimica Organica dell'Università, Via Marzolo 1, 35100 Padova, Italy

AND H. C. J. OTTENHEIJM AND R. PLATE

Department of Organic Chemistry, University of Nijmegen, Toernooiveld, 6525 ED Nijmegen, The Netherlands

(Received 9 June 1983; accepted 21 September 1983)

Abstract. $M_r = 233.26$, orthorhombic, *Pbca*, $a = 49.869$ (5), $b = 10.898$ (2), $c = 9.544$ (2) Å, $V = 5187$ (1) Å³, $Z = 16$, $D_x = 1.195$, $D_m = 1.18$ Mg m⁻³ (by flotation in aqueous KI solution), $\mu(\text{Mo } K\alpha, \lambda = 0.7107 \text{ Å}) = 0.795 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1984$, $T = 298 \text{ K}$, $R = 0.095$ for 1758 reflections with $I > 2.5\sigma(I)$. There are two independent molecules in a unit cell. They are approximate enantiomers ($\varphi = 80.8^\circ$ for molecule *A* and -64.0° for *B*).

Introduction. Many biologically important peptides contain α , β -unsaturated amino acid residues which are particularly interesting because of their unusual conformational (Ajò, Granozzi, Tondello & Del Pra, 1980, and references therein; Ajò, Casarin & Granozzi, 1982; Ajò, Busetti & Granozzi, 1982; Busetti, Ajò & Granozzi, 1982) and electronic (Ajò, Granozzi, Ciliberto & Fragalà, 1980; Ajò, Casarin, Granozzi & Busetti, 1981) features.

0108-2701/84/020324-04\$01.50

Références

- BIDEAU, J.-P., BRAVIC, G., COTRAIT, M. & COURSEILLE, C. (1983). *Acta Cryst.* C39, 1101–1103.
 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.* 16, 73–76.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). Dans *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, édité par J. A. IBERS & W. C. HAMILTON. 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., DECLERCO, 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 de Louvain, Belgique.
 ROYER, R. & BUISSON, J. P. (1980). *Eur. J. Med. Chem.* 2, 275–278.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.
 WEIL-THÉVENET, N., BUISSON, J. P., ROYER, R. & HOFNUNG, M. (1981). *Mutat. Res.* 88, 355–362.

In previous papers we reported on the molecular structure of *N*-acetyldehydroalanine (dehydro-Ala-OH) which assumes an extended conformation in the crystal state (Ajò, Granozzi, Tondello, Del Pra & Zanotti, 1979) and, at least as far as the torsion angle φ is concerned, also in the gas phase (Ajò, Granozzi, Ciliberto & Fragalà, 1980). In contrast, we have shown that (*Z*)-*N*-acetyldehydrophenylalanine (dehydro-Phe-OH) is non-planar both in the solid state and in the vapour phase (Ajò, Casarin, Granozzi & Busetti, 1981).

The dependence of crystal-state conformation on intermolecular (in particular, hydrogen-bonding) interactions has also been discussed (Ajò, Busetti, Granozzi & Liakopoulou-Kyriakides, 1984) for this class of compounds.

Conformational studies of dehydrophenylalanine and its derivatives are of interest not only from a biological point of view (Rich & Bhatnagar, 1978, and references

© 1984 International Union of Crystallography