

aromatique, avec un angle de torsion de $-26,24$ et $156,01^\circ$ respectivement. La position différente de la phtalimide (partie rigide de la molécule) dans les deux structures doit peut être expliqué par la résonance et la présence des gros substituants ('bulky groups') en position *ortho* (résonance moins bonne et deux groups CH₃ dans le cas du composé A). La structure d'un autre composé de la famille a été faite: *N*-(dimethyl-2,6 phényl)-phtalimide, C₁₆H₁₃NO₂, orthorhombique, *Pb*2₁*a*, $a = 16,15$ (2), $b = 8,67$ (2), $c = 9,84$ (4) Å, $V = 1377,8$ (15) Å³, $Z = 4$, $R = 0,055$, 466 réflexions. La précision de cette structure est moins bonne et ceci est dû à la mauvaise qualité des cristaux.

Références

- GRAMMATICAKIS, P. (1960). *C. R. Acad. Sci.* **251**, 1790–1792.
 GRAMMATICAKIS, P. (1978). *Spectres d'Absorption UV de Composés Organiques*. Tomes I, II, III. Paris: Librairie Lavoisier.
 GRAMMATICAKIS, P. (1981). *L'Idée de l'Indice de Conjugaison Relatif*. Paris: Librairie Blanchard.
 GRAMMATICAKIS, P. (1982). *Philosophie Pragmatique*. Paris: Librairie Blanchard.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
 SHELDRIK, G. M. (1976). Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 1948–1950

Structure d'Agents Mutagènes. IV. Le Méthyl-1 Nitro-2 Naphto[2,1-*b*]furanne, C₁₃H₉NO₃

PAR J. P. BIDEAU, G. BRAVIC ET M. COTRAIT

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

(Reçu le 21 décembre 1983, accepté le 31 mai 1984)

Abstract. $M_r = 227,2$, $P2_1/n$, $a = 7,703$ (4), $b = 19,080$ (7), $c = 7,255$ (2) Å, $\beta = 97,17$ (3)°, $V = 1058,0$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1,44$, $D_x = 1,427$ g cm⁻³, $\text{Cu } K\alpha$, $\lambda = 1,54184$ Å, $\bar{\mu} = 8,7$ cm⁻¹, $F(000) = 472$, $T = 298$ K, $R = 0,044$ for 1697 independent reflections. This is a derivative of 7-methoxy-2-nitronaphto[2,1-*b*]furan (R7000), probably the most effective mutagenic agent, to which the title compound is very similar as far as geometrical parameters of the nitronapthofuran are concerned. The naphthofuran ring is essentially planar. Cohesion of the crystal is assured by CH...O interactions and π -orbital overlap between parallel molecules.

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 (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 naphthofuranne et dont certaines présentent des propriétés antibactériennes et protozoocides remarquables (Cavier, Buisson, Lemoine & Royer, 1981). Nous

avons récemment établi les structures cristallines des méthoxy-8 nitro-2 naphtho[2,1-*b*] et [2,3-*b*]furannes respectivement dénommés R6998 (Bideau, Bravic, Cotrait & Courseille, 1983a) et R7105 (Bideau, Bravic, Cotrait & Courseille, 1983b). Le composé présentement étudié est le R7371.

Partie expérimentale. Synthèse par l'équipe du Professeur R. Royer (Institut Curie, Paris); D_m par flottation, prismes de couleur jaune-verdâtre (benzène), $0,3 \times 0,4 \times 0,5$ mm, $\mu R = 0,36$; diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4, monochromateur en graphite, 17 réflexions avec $\theta > 30^\circ$ pour détermination des paramètres, $h_{\max} = 8$, $k_{\max} = 21$, $l_{\max} = 8$, balayage $\omega - 2\theta$, $\Delta\theta = (0,8 + 0,14\text{tg}\theta)^\circ$, ouverture détecteur: $(1,3 + 1,0\text{tg}\theta)\text{mm}$, $2\theta < 120^\circ$, $\frac{1}{4}$ Ewald sphère; correction Lp, absorption négligée, pas de décroissance des intensités de références (01 $\bar{1}$ et 301) avec le temps, 1697 réflexions indépendantes dont 1175 avec $I > 3\sigma(I)$; méthodes directes, programme *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980), affinement B_i puis β_{ij} des atomes C,N,O par moindres carrés (blocs diagonaux), CII Mini-6/92, 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 $p = (F_o^2 \text{ max}/10)^{1/2}$, facteurs de diffusion de Cromer & Waber (1974) pour C, N et O et de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les hydrogènes, placés en positions théoriques,

poursuite de l'affinement jusqu'à $R = 0,044$,* $R_w = 0,052$, $S = 1,10$. $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,27$, $\Delta\rho = -0,4-0,3 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$.

Discussion. Les coordonnées atomiques finales et les facteurs thermiques équivalents sont donnés dans le Tableau 1; la projection de la structure le long de l'axe Oz est représentée sur la Fig. 1.*

Les longueurs de liaison et angles de valence (Tableau 2) sont en très bon accord avec les valeurs observées dans les structures des analogues du R7000, en ce qui concerne le noyau nitro-2 furanne. Le branchement du groupement méthyle sur le cycle

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène et détails des plans moyens ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39558: 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

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
O(1)	0,1953 (2)	0,0547 (1)	0,1446 (2)	5,0 (1)
C(2)	0,3046 (3)	0,1079 (1)	0,2075 (4)	4,8 (1)
C(3)	0,4708 (3)	0,0878 (1)	0,2676 (3)	4,4 (1)
C(4)	0,2390 (3)	-0,0709 (1)	0,1119 (4)	5,0 (1)
C(5)	0,3567 (4)	-0,1234 (1)	0,1402 (4)	5,1 (1)
C(6)	0,6534 (4)	-0,1676 (2)	0,2475 (4)	5,9 (1)
C(7)	0,8232 (4)	-0,1571 (2)	0,3210 (4)	6,6 (2)
C(8)	0,8813 (4)	-0,0896 (2)	0,3653 (4)	6,3 (2)
C(9)	0,7716 (3)	-0,0333 (2)	0,3403 (4)	5,3 (1)
C(10)	0,5940 (3)	-0,0423 (1)	0,2671 (3)	4,3 (1)
C(11)	0,6345 (3)	-0,1113 (1)	0,2185 (4)	4,7 (1)
C(12)	0,4676 (3)	0,0130 (1)	0,2377 (3)	4,0 (1)
C(13)	0,2989 (3)	-0,0037 (1)	0,1635 (3)	4,3 (1)
N(21)	0,2234 (3)	0,1745 (1)	0,1993 (4)	6,6 (1)
O(22)	0,0631 (3)	0,1771 (1)	0,1605 (4)	8,9 (1)
O(23)	0,3160 (3)	0,2261 (1)	0,2307 (4)	8,8 (1)
C(31)	0,6216 (4)	0,1327 (2)	0,3496 (4)	5,6 (1)

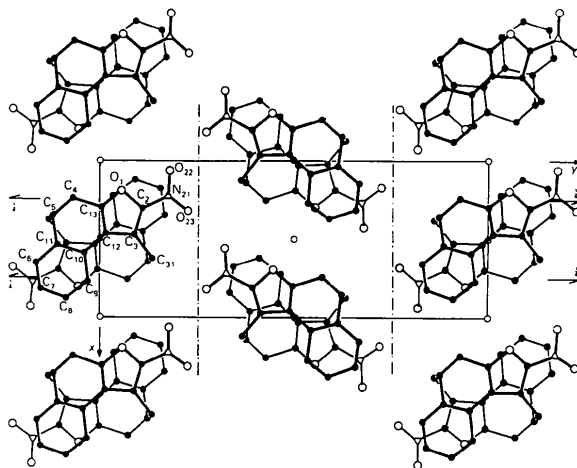


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à l'axe Oz .

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

O(1)—C(2)	1,361 (3)	C(11)—C(6)	1,411 (4)
C(2)—C(3)	1,355 (3)	C(6)—C(7)	1,364 (4)
C(3)—C(12)	1,442 (3)	C(7)—C(8)	1,388 (4)
C(12)—C(13)	1,380 (3)	C(8)—C(9)	1,364 (4)
O(1)—C(13)	1,368 (3)	C(9)—C(10)	1,414 (4)
C(4)—C(13)	1,397 (3)	C(3)—C(31)	1,505 (4)
C(4)—C(5)	1,350 (4)	C(2)—N(21)	1,415 (3)
C(5)—C(11)	1,435 (4)	N(21)—O(22)	1,233 (3)
C(11)—C(10)	1,423 (3)	N(21)—O(23)	1,221 (3)
C(10)—C(12)	1,434 (3)		
C(2)—O(1)—C(13)	104,2 (2)	C(9)—C(10)—C(11)	118,1 (2)
O(1)—C(2)—C(3)	114,6 (2)	C(10)—C(11)—C(6)	119,0 (2)
C(2)—C(3)—C(12)	103,5 (2)	C(11)—C(6)—C(7)	121,2 (2)
C(3)—C(12)—C(13)	106,6 (2)	C(9)—C(10)—C(12)	125,0 (2)
C(12)—C(13)—O(1)	111,1 (2)	C(5)—C(11)—C(6)	120,4 (2)
C(4)—C(5)—C(11)	122,0 (2)	C(3)—C(12)—C(10)	135,0 (2)
C(5)—C(11)—C(10)	120,6 (2)	O(1)—C(13)—C(4)	123,5 (2)
C(11)—C(10)—C(12)	116,9 (2)	C(2)—C(3)—C(31)	128,2 (2)
C(10)—C(12)—C(13)	118,4 (2)	C(12)—C(3)—C(31)	128,3 (2)
C(12)—C(13)—C(4)	125,5 (2)	O(1)—C(2)—N(21)	113,8 (2)
C(13)—C(4)—C(5)	116,5 (2)	C(3)—C(12)—N(21)	131,5 (2)
C(6)—C(7)—C(8)	119,5 (2)	C(2)—N(21)—O(22)	118,1 (2)
C(7)—C(8)—C(9)	121,5 (2)	C(2)—N(21)—O(23)	118,2 (2)
C(8)—C(9)—C(10)	120,6 (2)	O(22)—N(21)—O(23)	123,5 (2)

furanne n'introduit aucune distorsion de ce dernier. La géométrie du noyau naphthyle dépend essentiellement de la façon dont il est accolé au précédent: [2,3-*b*] ou [2,1-*b*]. Pour toutes les molécules de structure connue dont le branchement est du type [2,1-*b*] — cas présent, R7000 et R6998 — il y a un très bon accord entre longueurs de liaison et angles de valence.

Le noyau naphthofuranne est pratiquement plan. L'atome C(31) du groupement méthyle s'en écarte légèrement; les écarts des atomes d'oxygène O(22) et O(23) sont plus importants (0,17 et -0,18 Å) et correspondent à une torsion autour de l'axe C(2)—N(21) voisine de 8°.

La cohésion du cristal est assurée simultanément par des interactions de faible énergie du type CH...O mettant en jeu notamment les oxygènes des groupes -NO₂ et -OCH₃: O(23,I)...H(105,II) = 2,50; O(22,I)...H(106,II) = 2,62; O(1,I)...H(104,III) = 2,63 Å; et par des interactions résultant du recouvrement des orbitales π (forces de stacking) de molécules parallèles (centres $\bar{1}$) et superposées, correspondant à une distance interplanaire de 3,42 Å.

La molécule étudiée et ses homologues de formule voisine (R7000 et R6998) ont sensiblement le même encombrement stérique mais différent quelque peu, de par la distribution des charges atomiques partielles (Cotrait & Bideau, 1983). Ce sont probablement ces dernières qui modifient leurs interactions et par conséquent leur réactivité avec un récepteur non encore identifié.

Références

BIDEAU, J. P., BRAVIC, G., COTRAIT, M. & COURSEILLE, C. (1983a). *Acta Cryst.* C39, 1101-1103.

- BIDEAU, J. P., BRAVIC, G., COTRAIT, M. & COURSEILLE, C. (1983*b*). *Acta Cryst.* **C40**, 322–324.
- 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.
- COTRAIT, M. & BIDEAU, J. P. (1983). XIXèmes Rencontres de Chimie Thérapeutique.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, édité par J. A. IBERS & W. C. HAMILTON. Birmingham: Kynoch Press.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. 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.* **2**, 275–278.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- WEILL-THEVENET, N., BUISSON, J. P., ROYER, R. & HOFNUNG, M. (1981). *Mutat. Res.* **88**, 355–362.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 1950–1952

Structures of (1*SR*,5*SR*,6*SR*)- and (1*SR*,5*SR*,6*RS*)-4-Oxo-3-oxabicyclo[3.2.0]heptane-6-carbonitrile, C₇H₇NO₂

BY FREDERICK W. B. EINSTEIN AND ANTHONY C. WILLIS

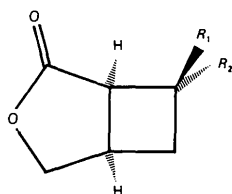
Department of Chemistry, Simon Fraser University, Burnaby, BC, Canada V5A 1S6

(Received 29 February 1984; accepted 13 June 1984)

Abstract. (1*SR*,5*SR*,6*SR*)(*endo*): $M_r = 137.14$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 11.134$ (2), $b = 8.339$ (1), $c = 6.826$ (2) Å, $\beta = 92.05$ (2)°, $V = 633.36$ Å³, $Z = 4$, $F(000) = 288$, $D_x = 1.438$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$ radiation [$\lambda(\alpha_1) = 0.7093$ Å], $\mu = 0.100$ mm⁻¹, $T = 290$ K, $R = 0.035$, 905 observed reflections. (1*SR*,5*SR*,6*RS*)(*exo*): $M_r = 137.14$, orthorhombic, $Pbca$, $a = 11.267$ (1), $b = 11.095$ (2), $c = 10.625$ (1) Å, $V = 1328.2$ Å³, $Z = 8$, $F(000) = 576$, $D_x = 1.371$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$ radiation, $\mu = 0.095$ mm⁻¹, $T = 290$ K, $R = 0.035$, 773 observed reflections. In both compounds the cyclobutane ring is attached to the lactone in a *cis* manner. The different configurations give rise to only minor differences in bond lengths and angles. All rings are non-planar but are flatter in the *exo* form than in the *endo*.

Introduction. In a study on [2+2] photocycloadditions of α,β -unsaturated lactones, presently underway at this University, a number of products were isolated (Oehlschlager & Lafontaine, 1983). The structures of two of the products were investigated by crystal structure analysis in order to determine unambiguously whether the cyclizations in these compounds were *cis* or *trans* and to locate the carbonitrile group.

The analysis showed that the two compounds are:



endo: $R_1 = \text{CN}$; $R_2 = \text{H}$
exo: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{CN}$

In the *endo* form the carbonitrile group is on the same side of the cyclobutane ring as the lactone whereas in the *exo* form they are on opposite sides.

Experimental. *Endo*: white needle, $0.24 \times 0.30 \times 0.48$ mm; Picker FACS I diffractometer, graphite-monochromatized Mo $K\alpha$ radiation; lattice parameters from setting angles of 18 reflections, $23 < 2\theta < 31^\circ$; absorption ignored; θ - 2θ scan; $\pm h, k, l$ with $4 < 2\theta < 50^\circ$; variations in intensities of standards $< 2\%$; 1117 independent reflections, 905 with $I > 2.3\sigma(I)$; Lp correction applied; direct methods, *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971); anisotropic block-diagonal refinement on F, H (from ΔF synthesis) isotropic; final $R = 0.035$, $R_w = 0.044$, $S = 1.69$; $w = \{[\sigma(F)]^2 + 0.0004F^2\}^{-1}$; max. $\Delta/\sigma = 0.05$; all features in final ΔF synthesis between ± 0.14 (4) e Å⁻³; PDP8e computer (Larson & Gabe, 1978); scattering factors from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Exo: white plate, $0.52 \times 0.41 \times 0.19$ mm; Nonius CAD-4F diffractometer, graphite-monochromatized Mo $K\alpha$ radiation; lattice parameters from setting angles of 25 reflections, $18 < 2\theta < 26^\circ$; absorption ignored; θ - 2θ scan; h, k, l with $0 < 2\theta < 48^\circ$; standards' variation $< 3\%$; 1043 independent reflections, 773 with $I > 2.3\sigma(I)$; Lp correction applied; direct methods, *MULTAN*; anisotropic full-matrix refinement on F, H (from ΔF synthesis) isotropic; final $R = 0.035$, $R_w = 0.044$, $S = 1.65$; $w = \{[\sigma(F)]^2 + 0.0004F^2\}^{-1}$; max. $\Delta/\sigma = 0.01$; all features in final ΔF synthesis between ± 0.15 (4) e Å⁻³; VAX 11/750 computer; scattering factors from *International Tables* (1974).