

short, considering the observed C(14)—H(9) distance of 0.99 Å and the non-spherical shape of the F atom (Nyburg, 1979). No intermolecular distances between different stacks are shorter than the van der Waals distance.

The tetrahedral character of N is less pronounced than in the complex with tetrafluoro-*p*-benzoquinone and seems to have a much smaller effect on the molecular packing. The sum of bond angles around N is 347.9° in the tetrafluoro-*p*-benzoquinone complex and 358.1° in this complex. The interplanar distances on different sides of DMA differ by 0.22 Å in the tetrafluoro-*p*-benzoquinone complex and only 0.01 Å in this complex. The molecules overlap very differently on different sides in the tetrafluoro-*p*-benzoquinone complex. In this complex the mean plane normal of the molecules makes an angle of only 2.7° with the *a* axis

and the overlap on both sides is thus approximately as shown in Fig. 2(a). It seems still reasonable therefore to conclude that DMA is a π donor rather than an *n* donor in this complex.

References

- BOGGS, J. E., PANG, F. & PULAY, P. (1982). *J. Comput. Chem.* **3**, 344–353.
 CAHN, R. W. (1954). *Adv. Phys.* **3**, 363–445.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 DAHL, T. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3021–3024.
 DAHL, T. (1981). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **35**, 701–705.
 NYBURG, S. C. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 641–645.
 STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C. W., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). The XRAY76 system. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 933–935

Méthyl-4 (Propyn-2 yloxy)-7 Chroménone-2 (Giparmène), C₁₃H₁₀O₃

PAR P. TOFFOLI, P. KHODADAD ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

R. CÉOLIN

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie, 2bis boulevard Tonnellé, 37000 Tours, France

ET J. ASTOIN

Centre de Recherche des Laboratoires Biocodex, 22 rue Jean Bouton, 75012 Paris, France

(Reçu le 16 octobre 1984, accepté le 14 février 1985)

Abstract. $M_r = 214.2$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 10.99$ (2), $b = 23.46$ (1), $c = 4.001$ (1) Å, $V = 1032$ (2) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.38$ (3), $D_x = 1.378$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 0.092$ mm⁻¹, $F(000) = 448$, $T = 294$ (1) K, $R = 0.027$ for 831 independent reflections [$I > 3\sigma(I)$]. The interatomic distances and bond angles of the coumarinic group are in good agreement with published values for other coumarinic compounds. The relatively short acetylenic bond could indicate an important terminal H mobility. The two rings are planar, with a dihedral angle between their planes of approximately 1°.

Introduction. Selon Astoin, Lepage & Poisson (1984), la méthyl-4 (propyn-2 yloxy)-7 chroménone-2 présente une activité analgésique importante qui permet d'envisager son emploi en thérapeutique. Son étude par diffraction X a été entreprise dans le but de préciser la géométrie de sa molécule et d'établir d'éventuelles

relations entre celle-ci et les propriétés antalgiques. Le produit utilisé nous a été fourni gracieusement par les Laboratoires Biocodex. Il contenait des cristaux parmi lesquels ont été prélevés les échantillons choisis pour réaliser l'étude structurale.

Partie expérimentale. Cristal approximativement cubique de 0,26 mm d'arête. Mesure de la masse volumique par flottaison. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. Dimensions de la maille élémentaire déterminées sur monocristal avec 25 réflexions telles que $5,41 \leq \theta \leq 12,67^\circ$. Pas de correction d'absorption. $0,037 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0,661$ Å⁻¹. $0 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 31$, $0 \leq l \leq 5$. Réflexions de contrôle des intensités: 14 $\bar{1}$, 13 $\bar{1}$ et 170. Variation de I : 0,4%, $\sigma(I)/I = 0,003$. 1510 réflexions indépendantes mesurées. 679 réflexions inobservées [$I \leq 3\sigma(I)$]. Méthodes directes, programme MULTAN11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982). Affinement sur F ,

programme à matrice entière. Atomes H: série de Fourier des ΔF , paramètres affinés: x, y, z de tous les atomes, B des H et β_{ij} des autres atomes. Correction d'extinction secondaire, $g = 1,11(3) \times 10^{-6}$. $wR = 0,024$, $S = 1,27$, $w = 1/\sigma^2(F)$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,09$, $\Delta\rho_{\max} = 0,10(2)$, $\Delta\rho_{\min} = -0,09(2)$ e \AA^{-3} . Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Programmes de calcul du système *SDP* de Enraf-Nonius (1979).*

Discussion. Les coordonnées atomiques sont indiquées dans le Tableau 1, les principales distances interatomiques et les angles des liaisons dans le Tableau 2. La Fig. 1 représente la structure vue parallèlement à l'axe c et précise la numérotation atomique utilisée.

Les cycles A et B sont plans. Les distances des atomes constituant le cycle A au plan moyen correspondant $P(A)$ sont de l'ordre des écarts-types. Il en est de même pour les atomes du cycle B par rapport au plan moyen $P(B)$. O(9) et C(5) sont pratiquement dans le plan $P(A)$ tandis que C(8) et C(10) en sont éloignés respectivement de 0,039 (3) et de 0,054 (3) Å. De même, O(1) et O(11) sont dans le plan $P(B)$ et C(4) en est distant de 0,046 (3) Å. L'ensemble des cycles A et B est aussi pratiquement plan puisque l'angle dièdre formé par $P(A)$ et $P(B)$ est voisin de 1° . La chaîne propyn-2 yloxy s'écarte peu du plan moyen de l'ensemble des cycles A et B . Les atomes les plus éloignés, C(13) et C(14), en sont distants d'environ 0,200 Å.

Dans le cycle A , la distance C(3)–C(4) [1,338 (4) Å] confirme la présence d'une liaison éthylénique entre ces deux atomes. Les raccourcissements de C(2)–C(3) [1,427 (4) Å] et de C(4)–C(4a) [1,442 (3) Å] s'expliquent par la conjugaison des électrons π de C(3)–C(4) avec les électrons π de C(2)–O(9) d'une part et avec les électrons π du noyau benzénique d'autre part. Les longueurs des liaisons C(3)–C(4), C(2)–C(3) et C(4)–C(4a) ne sont pas significativement différentes de celles de leurs homologues dans d'autres dérivés coumariniques. Par exemple, dans la coumarine (Gavuzzo, Mazza & Giglio, 1974), ces trois liaisons mesurent respectivement 1,344 (5), 1,448 (5) et 1,431 (5) Å. On explique la réactivité photochimique des dérivés coumariniques essentiellement par la conjugaison entre C(3)–C(4) et C(2)–O(9) (Shimizu, Kashino & Haisa, 1975). C(2)–O(9) mesure 1,213 (3) Å. Dans 18 composés coumariniques, Shimizu, Kasino & Haisa rapportent, pour la même liaison, des valeurs comprises entre 1,20 et 1,26 Å, la plupart d'entre elles étant voisines de

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température isotropes équivalents et écarts-types

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)^*$
O(1)	0,3709 (2)	0,22536 (7)	0,3208 (5)	3,81 (4)
O(9)	0,4666 (2)	0,29864 (8)	0,5430 (6)	5,28 (5)
O(11)	0,1521 (2)	0,06773 (7)	-0,1344 (5)	4,31 (4)
C(2)	0,4774 (2)	0,2541 (1)	0,3916 (7)	3,81 (6)
C(3)	0,5884 (2)	0,2288 (1)	0,2815 (8)	4,00 (6)
C(4)	0,5928 (2)	0,1795 (1)	0,1136 (7)	3,58 (5)
C(4a)	0,4804 (2)	0,1505 (1)	0,0400 (7)	3,21 (5)
C(5)	0,4709 (2)	0,0984 (1)	-0,1338 (8)	3,90 (6)
C(6)	0,3622 (3)	0,0722 (1)	-0,1853 (7)	3,96 (6)
C(7)	0,2558 (2)	0,0977 (1)	-0,0669 (7)	3,45 (5)
C(8a)	0,3717 (2)	0,17424 (9)	0,1508 (7)	3,17 (5)
C(8)	0,2590 (2)	0,1491 (1)	0,1023 (7)	3,29 (5)
C(10)	0,7125 (2)	0,1537 (1)	0,0127 (9)	4,72 (7)
C(12)	0,0413 (3)	0,0879 (1)	0,0018 (8)	4,08 (6)
C(13)	-0,0518 (2)	0,0474 (1)	-0,0990 (8)	4,10 (6)
C(14)	-0,1241 (3)	0,0150 (1)	-0,187 (1)	5,90 (8)

$$* B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}ab \cos \gamma + \beta_{13}ac \cos \beta + \beta_{23}bc \times \cos \alpha).$$

Tableau 2. Distances interatomiques (Å), angles valenciels ($^\circ$) et écarts-types

O(1)–C(2)	1,382 (3)	C(5)–C(6)	1,360 (4)
O(1)–C(8a)	1,379 (3)	C(6)–C(7)	1,397 (4)
C(2)–C(3)	1,427 (4)	C(7)–C(8)	1,383 (1)
C(2)–O(9)	1,213 (3)	C(7)–O(11)	1,367 (3)
C(3)–C(4)	1,338 (4)	C(8)–C(8a)	1,387 (3)
C(4)–C(4a)	1,442 (3)	O(11)–C(12)	1,416 (3)
C(4)–C(10)	1,504 (4)	C(12)–C(13)	1,454 (4)
C(4a)–C(5)	1,410 (4)	C(13)–C(14)	1,157 (4)
C(4a)–C(8a)	1,391 (3)		
C(2)–O(1)–C(8a)	121,3 (2)	O(1)–C(2)–C(3)	117,3 (2)
O(1)–C(2)–O(9)	116,1 (2)	C(3)–C(2)–O(9)	126,6 (3)
C(2)–C(3)–C(4)	123,1 (3)	C(3)–C(4)–C(4a)	118,6 (2)
C(3)–C(4)–C(10)	121,0 (2)	C(4a)–C(4)–C(10)	120,3 (2)
C(4)–C(4a)–C(8a)	118,8 (2)	C(4)–C(4a)–C(5)	125,0 (2)
C(5)–C(4a)–C(8a)	116,2 (2)	C(4a)–C(5)–C(6)	122,1 (3)
C(5)–C(6)–C(7)	119,4 (2)	C(6)–C(7)–C(8)	121,2 (2)
C(6)–C(7)–O(11)	114,3 (2)	C(8)–C(7)–O(11)	124,5 (2)
C(7)–C(8)–C(8a)	117,5 (2)	C(8)–C(8a)–O(1)	115,6 (2)
C(8)–C(8a)–C(4a)	123,6 (2)	C(4a)–C(8a)–O(1)	120,8 (2)
C(7)–O(11)–C(12)	118,0 (2)	O(11)–C(12)–C(13)	106,3 (2)
C(12)–C(13)–C(14)	178,1 (3)		

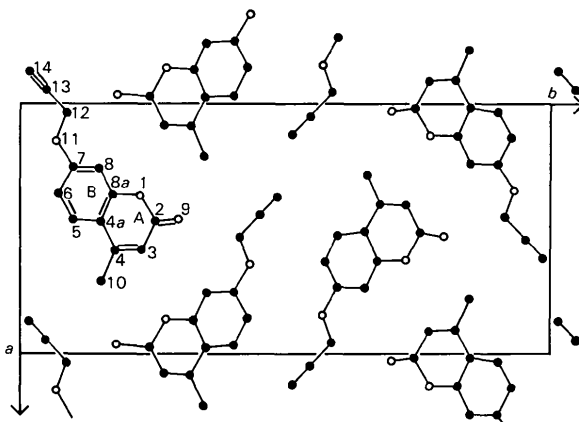


Fig. 1. Projection sur la face (001) des atomes de carbone (cercles noirs) et des atomes d'oxygène (cercles clairs).

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène, des distances intermoléculaires et les données des plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42063: 14 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.

1,21 Å. C(2)—O(1) [1,382 (3) Å], C(8a)—O(1) [1,379 (3) Å] et C(7)—O(11) [1,367 (3) Å] diffèrent peu des liaisons semblables rencontrées dans la méthyl-4 ombelliférone (Shimizu, Kashino & Haisa, 1975), dans l'avicennine (Lai & Marsh, 1974) et dans l'esculétine (Ueno & Saito, 1977). La différence de longueurs entre les deux liaisons issues de O(11) [1,367 (3) et 1,416 (3) Å] n'est pas fortuite puisqu'on observe une différence du même ordre entre les mêmes liaisons dans l'avicennine déjà citée.

Comme prévu, C(12), C(13) et C(14) sont alignés. La liaison C(13)—C(14), longue de 1,157 (4) Å, paraît légèrement courte si on la compare aux liaisons acétyléniques rencontrées dans C₂H₂ (1,204 Å) (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968), dans le butyne-2 (1,211 Å) (Wyckoff, 1966a) ou dans l'acide butyne-2 dioïque dihydraté (1,19 Å) (Wyckoff, 1966b). Dans la mesure où ce raccourcissement possède une signification physique, il peut indiquer une mobilité importante de l'atome H(14). C(12)—C(13) [1,454 (4) Å] est comparable aux liaisons C—C voisines d'une liaison acétylénique. Par exemple, dans le butyne-2 la même liaison mesure 1,457 Å.

Les angles entre les liaisons homologues présentes dans la coumarine, la daphnéine (Ueno & Saito, 1976), l'esculétine, l'avicennine, la méthyl-4 ombelliférone et le composé étudié ont, compte tenu des incertitudes, les mêmes valeurs, à de rares exceptions près.

Dans l'étude des contacts intermoléculaires, il a été admis pour rayons de van der Waals 1,70 et 1,77 Å pour les atomes de carbone aliphatique et aromatique et 1,50 Å pour les atomes d'oxygène (Bondi, 1964). Des rayons égaux à 1,72 Å ont été attribués aux atomes de carbone éthylénique et acétylénique. Il y a contact entre les atomes des cycles *A* et *B* et les atomes des cycles qui

s'en déduisent par les translations $\pm c$. La distance entre les plans moyens de l'ensemble des cycles *A* et *B* de deux molécules voisines est de 3,459 (5) Å, c'est-à-dire à peine supérieure à la distance de deux plans consécutifs d'atomes de carbone dans le graphite. Il y a aussi contact entre O(9) et C(12ⁱ) [3,327 (3) Å] [(i): $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 1-z$] et entre C(14) et son homologue C(14ⁱⁱ) [3,488 (5) Å] [(ii): $-\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$].

Références

- ASTOIN, J., LEPAGE, F. & POISSON, M. (1984). 20ème Rencontres Internationales de Chimie Thérapeutique, Châtenay-Malabry, France.
- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
- Enraf-Nonius (1979). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.
- GAVUZZO, E., MAZZA, F. & GIGLIO, E. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1351–1357.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Tome III, p. 276. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 99 et 149. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- LAI, T. F. & MARSH, R. E. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1570–1575.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre et Louvain, Belgique.
- SHIMIZU, S., KASHINO, S. & HAISA, M. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1287–1292.
- UENO, K. & SAITO, N. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 946–948.
- UENO, K. & SAITO, N. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 283–285.
- WYCKOFF, R. W. G. (1966a). *Crystal Structure*, Tome 5, p. 265. New York: Interscience.
- WYCKOFF, R. W. G. (1966b). *Crystal Structure*, Tome 5, p. 553. New York: Interscience.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 935–937

Structure of 1-Dimethylamino-2,2,3,4,4-pentamethyl-1λ⁵-phosphetane 1-Sulphide, C₁₀H₂₂NPS, at 105 K

BY MICHAEL GAJHEDE

Department of Physical Chemistry, The H. C. Ørsted Institute, Universitetsparken 5, DK-2100 Copenhagen, Denmark

AND OTTO DAHL AND JOHN NIELSEN

Department of General and Organic Chemistry, The H. C. Ørsted Institute, Universitetsparken 5, DK-2100 Copenhagen, Denmark

(Received 17 September 1984; accepted 14 February 1985)

Abstract. *M_r* = 219.33, orthorhombic, *Pnam*, *a* = 1.12 (1) g cm⁻³ (by flotation at 293 K), *Mo Kα*, *λ* = 12.106 (2), *b* = 8.481 (1), *c* = 12.239 (4) Å, *V* = 0.71073 Å³, *μ* = 3.36 cm⁻¹, *F*(000) = 480, 105 K, 1256.6 (5) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.159 (1), *D_m* = *R* = 0.026 for 2622 unique reflections with *I* > 2σ(*I*).

0108-2701/85/060935-03\$01.50

© 1985 International Union of Crystallography