

124.2 (1), N—C5—C4 123.6 (2)°]. The molecular packing is illustrated in Fig. 2; no intermolecular contacts less than 3.3 Å involving non-H atoms exist.

This work was supported, in part, by the National Science Foundation and the National Institutes of Health.

References

- FRENZ, B. A. (1980). *Enraf-Nonius Structure Determination Package*. Version 17. College Station, Texas, USA.
FRONCZEK, F. R. (1982). *Am. Crystallogr. Assoc. Ser. 2*, **10**, 27.

- GANDOUR, R. D. (1978). Unpublished data.
MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERQ, 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. of York, England, and Louvain, Belgium.
MAJESTIC, V. K. & NEWKOME, G. R. (1982). *Top. Curr. Chem.* **106**, 79–118.
NEWKOME, G. R. & KAWATO, T. (1979). *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7088–7089.
NEWKOME, G. R., MAJESTIC, V. K., FRONCZEK, F. R. & ATWOOD, J. L. (1979). *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1047–1048.
NEWKOME, G. R., NAYAK, A., MCCLURE, G. L., DANISH-KOSHBOO, F. & BROUSSARD-SIMPSON, J. (1977). *J. Org. Chem.* **42**, 1500–1508.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 328–330

Structure du (Méthoxy-4 phényl)-2 Méthyl-3 Phényl-4 Oxazole-1,3 Ylio-5 Oxyde-Acétonitrile (1/0,5)

PAR L. TOUPET

Groupe de Physique Cristalline, UA au CNRS n° 040804, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

F. TEXIER

Laboratoire de Synthèse Organique et d'Electrochimie, Université d'Angers, 2 Bd Lavoisier, 49045 Angers CEDEX, France

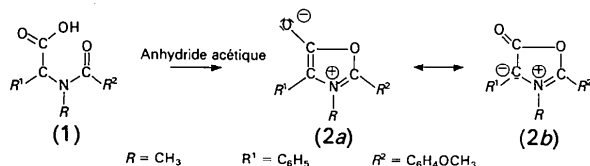
ET R. CARRIÉ

Groupe de Physicochimie Structurale, UA au CNRS n° 040704, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 17 décembre 1989, accepté le 6 mars 1990)

Abstract. C₁₇H₁₅NO₃·½CH₃CN, *M_r* = 301.8, orthorhombic, *Pbcn*, *a* = 13.086 (9), *b* = 11.805 (9), *c* = 19.580 (7) Å, *V* = 3025 (2) Å³, *Z* = 8, *D_x* = 1.32 Mg m⁻³, *μ* = 0.082 mm⁻¹, *T* = 293 K, *F*(000) = 1232, *wR* = 0.064 for 1058 observations. The mesoionic character of the molecule is unambiguously established.

Introduction. Les oxydes-5 de Δ²-oxazolium, ou 'munchnones' (2) sont de véritables ylures d'azométhine dont la cycloaddition aux alcènes et alcyne conduit respectivement, après départ de CO₂, à des pyrrolines (Gotthardt & Huisgen, 1970) et à des pyrroles (Dalla Croce & La Rosa, 1988).



Lors de l'étude de la régiosélectivité de la cycloaddition de ces munchnones, à l'aide de la méthode de variation-perturbation (Sustmann & Vahrenholt, 1973) il nous a paru indispensable de déterminer à l'aide des rayons X la structure d'une munchnone isolable, afin de pouvoir disposer de données fiables (longueurs des liaisons, angles de torsion, etc.) pour nos calculs (Texier, Mazari, Yebdri, Tonnard & Carrié, 1990).

Nous avons choisi le composé du titre (*R* = CH₃, *R*¹ = C₆H₅, *R*² = C₆H₄OCH₃) qui a été préparé par lactonisation du dérivé acylé correspondant (1), dans l'anhydride acétique (Bayer, Huisgen, Knorr & Schaefer, 1970).

Partie expérimentale. Cristaux préparés par évaporation lente, sous atmosphère sèche, d'une solution du produit dans l'acétonitrile additionné de 1% d'anhydride acétique; échantillon (aiguille 0,12 × 0,12 × 0,30 mm) étudié à l'aide d'un diffractomètre auto-

matique Enraf-Nonius CAD-4 (radiation Mo $K\alpha$, monochromateur au graphite); paramètres de maille obtenus par affinement d'un jeu de 25 réflexions à θ élevé; $2\theta_{\max} = 50^\circ$, balayage $\omega/2\theta = 1$, $t_{\max} = 60$ s, domaine hkl : $h 0,14 k 0,15 l 0,23$, contrôles d'intensité 042, 124, 115 sans dérive appréciable, 3047 réflexions mesurées parmi lesquelles 1018 indépendantes avec $I > 3\sigma(I)$; corrections de Lorentz et de polarisation (pas de correction d'absorption nécessaire), structure résolue à l'aide des méthodes directes avec *MULTAN82* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982) qui révèlent les 21 atomes non-hydrogène de la molécule (21 premiers pics de la carte de Fourier). Cependant après mise à l'échelle et un calcul de différence de Fourier une molécule d'acétonitrile apparaît sur un axe binaire perpendiculaire à la face *ac*. Après les affinements avec des coefficients d'agitation thermique isotrope ($R = 0,12$) puis anisotrope ($R = 0,08$) les atomes d'hydrogène (sauf ceux de la molécule d'acétonitrile qui sont désordonnés) sont localisés à l'aide d'une différence de Fourier entre 0,39 et 0,19 e \AA^{-3} . Structure affinée par matrice entière $\{x, y, z, \beta_{ij}$ pour les atomes de type C, O et N, et x, y, z pour les atomes d'hydrogène; la molécule d'acétonitrile étant affinée avec des coefficients d'agitation thermique isotrope; 197 variables et 1058 observations; $w = 1/\sigma(F_o)^2 = [\sigma^2(I) + (0,04F_o^2)^2]^{-1/2}$ conduisant aux valeurs $R = 0,066$, $wR = 0,064$ et $S = 1,29$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,04$ (résidu de densité $\Delta\rho \leq 0,11$ e \AA^{-3}). Les facteurs de diffusion sont tirés de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV). L'ensemble des calculs ont été effectués à l'aide d'un ordinateur Digital PDP 11/60 et de l'ensemble de programmes *SDP* (Frenz, 1985).

Discussion. La Fig. 1 montre une vue *ORTEP* (Johnson, 1965) numérotée de la molécule. Les coordonnées des atomes non-hydrogènes sont données

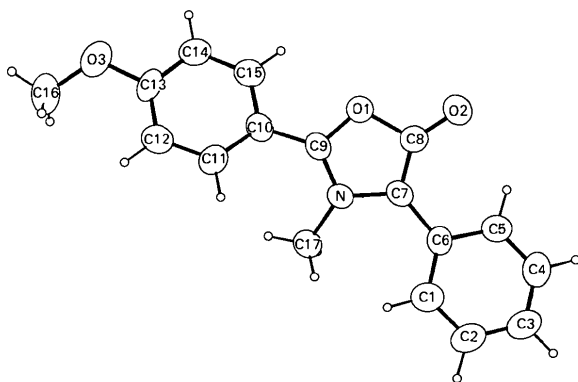


Fig. 1. Vue *ORTEP* du composé (2).

Tableau 1. Coordonnées atomiques et B_{eq} (\AA^2)

Le coefficient d'agitation thermique isotrope équivalent des atomes affinés en mode anisotrope est de la forme: $4/3[a^2B(1,1) + b^2B(2,2) + c^2B(3,3) + abc\cos\gamma B(1,2) + accos\beta B(1,3) + bccos\alpha B(2,3)]$.

	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
O1	0,3687 (3)	0,1830 (3)	0,0127 (2)	3,80 (9)
O2	0,4387 (3)	0,3339 (4)	0,0701 (2)	5,1 (1)
O3	0,2577 (4)	-0,2520 (4)	-0,1610 (2)	6,0 (1)
N	0,2101 (3)	0,1887 (4)	0,0460 (2)	3,0 (1)
C1	0,1062 (5)	0,3951 (6)	0,1212 (3)	4,4 (1)
C2	0,0685 (5)	0,4820 (5)	0,1615 (4)	4,8 (2)
C3	0,1324 (5)	0,5502 (5)	0,1993 (3)	4,7 (2)
C4	0,2344 (5)	0,5286 (5)	0,1964 (3)	4,9 (2)
C5	0,2738 (4)	0,4411 (5)	0,1586 (3)	4,2 (1)
C6	0,2102 (4)	0,3693 (4)	0,1198 (3)	3,1 (1)
C7	0,2589 (4)	0,2810 (5)	0,0782 (3)	3,5 (1)
C8	0,3600 (4)	0,2784 (5)	0,0593 (3)	3,6 (1)
C9	0,2776 (4)	0,1323 (4)	0,0081 (3)	3,2 (1)
C10	0,2659 (4)	0,0333 (5)	-0,0348 (3)	3,3 (1)
C11	0,1763 (5)	0,0060 (5)	-0,0684 (3)	3,8 (1)
C12	0,1693 (5)	-0,0883 (5)	-0,1102 (3)	4,1 (1)
C13	0,2543 (5)	-0,1567 (5)	-0,1181 (3)	3,9 (1)
C14	0,3464 (4)	-0,1303 (5)	-0,0870 (3)	4,0 (1)
C15	0,3508 (4)	-0,0359 (5)	-0,0453 (3)	3,9 (1)
C16	0,1617 (6)	-0,2956 (6)	-0,1855 (4)	6,4 (2)
C17	0,1075 (4)	0,1463 (5)	0,0613 (3)	4,0 (1)
Solvant				
N2	0,500	0,4405 (7)	0,750	7,0 (2)*
C21	0,500	0,666 (1)	0,750	10,3 (4)*
C22	0,500	0,5355 (9)	0,750	6,5 (3)*

* Ces atomes sont affinés en mode isotrope.

Tableau 2. Longueurs des liaisons (\AA) et angles des liaisons ($^\circ$)

Nombre entre parenthèses: déviation standard estimée sur le dernier chiffre significatif.

O1—C8	1,454 (5)	C5—C6	1,409 (6)
O1—C9	1,337 (5)	C6—C7	1,468 (6)
O2—C8	1,238 (5)	C7—C8	1,375 (6)
O3—C13	1,405 (5)	C9—C10	1,447 (6)
C3—C16	1,440 (6)	C10—C11	1,38 (6)
N—C7	1,411 (5)	C10—C15	1,394 (6)
N—C9	1,332 (5)	C11—C12	1,385 (6)
N—C17	1,464 (5)	C12—C13	1,384 (7)
C1—C2	1,385 (7)	C13—C14	1,385 (7)
C1—C6	1,395 (6)	C14—C15	1,383 (6)
C2—C3	1,378 (7)	N2—C22	1,121 (9)
C3—C4	1,360 (7)	C21—C22	1,536 (12)
C4—C5	1,372 (6)		
C8—O1—C9	108,6 (3)	O1—C8—C7	105,1 (4)
C13—O3—C16	117,2 (4)	O2—C8—C7	137,9 (4)
C7—N—C9	109,6 (4)	O1—C9—N	109,2 (4)
C7—N—C17	126,0 (4)	O1—C9—C10	119,6 (4)
C9—N—C17	123,4 (4)	N—C9—C10	131,1 (4)
C2—C1—C6	121,3 (5)	C9—C10—C11	123,6 (4)
C1—C2—C3	121,6 (5)	C9—C10—C15	118,4 (4)
C2—C3—C4	117,6 (5)	C11—C10—C15	118,0 (4)
C3—C4—C5	122,3 (5)	C10—C11—C12	121,7 (4)
C4—C5—C6	121,4 (4)	C11—C12—C13	118,8 (5)
C1—C6—C5	115,7 (4)	O3—C13—C12	124,0 (5)
C1—C6—C7	126,1 (4)	O3—C13—C14	114,5 (4)
C5—C6—C7	118,0 (4)	C12—C13—C14	121,3 (4)
N—C7—C6	126,9 (4)	C13—C14—C15	118,5 (4)
N—C7—C8	107,3 (4)	C10—C15—C14	121,8 (4)
C6—C7—C8	125,6 (4)		
O1—C8—O2	116,9 (4)		

dans le Tableau 1,* le Tableau 2 donne les longueurs et les angles des liaisons pour les atomes non-hydrogène.

Au vu de ces résultats, et en dépit du faible nombre de données disponibles dû à la petite taille de l'échantillon, on peut remarquer une bonne homogénéité dans la géométrie globale du motif [dispersion des liaisons C—C aromatiques: 1,383 (7) ± 0,007 Å pour le cycle C1 à C6, 1,386 (7) ± 0,008 Å pour le cycle C10 à C15] et en particulier la géométrie caractéristique de la partie 'munchnone' intermédiaire entre les deux formes limites (2a) et (2b) du schéma: ce cycle est parfaitement plan du fait de son caractère conjugué important. Cependant cette con-

* Les listes des facteurs de structure, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des paramètres thermiques anisotropes et les tables complètes des longueurs et angles des liaisons ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 53123: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

jugaison ne s'étend pas entièrement aux cycles aromatiques [angle dièdre 22,5 (9)° avec le cycle C1 à C6 et 29·8 (9)° avec le cycle C10 à C15].

Références

- BAYER, H., HUISGEN, R., KNORR, R. & SCHAEFER, F. (1970). *Chem. Ber.* **103**, 2581–2597.
 DALLA CROCE, P. & LA ROSA, C. (1988). *Heterocycles*, **27**, 2825–2832, et références citées.
 FRENZ, B. A. (1985). *Enraf-Nonius Structure Determination Package; SDP Users Guide*. Version de 1985. College Station, Texas 77840, EU, et Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.
 GOTTHARDT, H. & HUISGEN, R. (1970). *Chem. Ber.* **103**, 2625–2637.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory Tennessee, EU.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
 SUSTMANN, R. & VAHRENHOLT, B. (1973). *Theor. Chim. Acta*, **29**, 305–326.
 TEXIER, F., MAZARI, M., YEBDRI, O., TONNARD, F. & CARRIÉ, R., (1990). *Tetrahedron*. A paraître.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 330–332

3-(2-Hydroxy-5-methylbenzyl)-6-methylcoumarin

BY K. CHINNAKALI, K. SIVAKUMAR AND S. NATARAJAN

Department of Physics, Anna University, Madras 600 025, India

M. N. PONNUSWAMY

Department of Crystallography and Biophysics, University of Madras, Guindy Campus, Madras 600 025, India

AND EDMUND W. CZERWINSKI

Division of Biochemistry, Department of Human Biological Chemistry and Genetics, The University of Texas Medical Branch, Galveston, Texas 77550, USA

(Received 22 August 1989; accepted 2 March 1990)

Abstract. C₁₈H₁₆O₃, *M_r* = 280·32, monoclinic, *P*2₁/*a*, *a* = 7·324 (1), *b* = 28·326 (2), *c* = 7·304 (1) Å, β = 107·31 (1)°, *V* = 1446·6 (3) Å³, *Z* = 4, *D_m* = 1·302, *D_x* = 1·287 g cm⁻³, λ(Cu Kα) = 1·5418 Å, μ = 6·64 cm⁻¹, *F*(000) = 592, *T* = 297 K, final *R* = 0·058 for 1969 observed reflections. The plane of the phenyl ring makes an angle of 113·02 (6)° with the plane of the coumarin moiety.

Introduction. Coumarin and its derivatives are used in oral anticoagulation therapy (Cole, Minifee & Wolma, 1988; Greenfield, 1988). 3-Substituted coumarins exhibit a variety of pharmacological

activities. The chemical structure of the title compound has been reported as (I) from spectral data (IR and NMR) (Gopal & Rajagopalan, 1987) but our investigations reveal the structure as (II).

