

MOONEY, R. C. L. (1938). *Phys. Rev.* **53**, 851–852.
 MOONEY, R. C. L. (1943a). *Phys. Rev.* **61**, 739–739.
 MOONEY, R. C. L. (1943b). *Phys. Rev.* **64**, 315–315.

POWELL, P. R. & JACOBSON, R. A. (1980). *FOUR. A Generalized Crystallographic Fourier Program*. USDOE Report IS-4737. Iowa State Univ., Ames, USA.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 2144–2146

Structure de l'Hydroxy-4 (7H)-Furo[3,2-g][1]benzopyrannone-7 (Bergaptol)

PAR DARIA GINDEROW

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, T16,
 4 place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

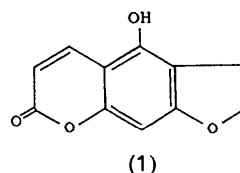
(Reçu le 10 octobre 1990, accepté le 21 janvier 1991)

Abstract. $C_{11}H_6O_4$, $M_r = 202.2$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 25.561$ (10), $b = 3.755$ (2), $c = 17.704$ (7) Å, $\beta = 97.80$ (4)°, $V = 1683.5$ Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.595$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 1.00$ mm⁻¹, $F(000) = 832$, $T = 295$ K, $R(F) = 0.067$ for 3049 reflexions. The two independent molecules are bonded by hydrogen bonds, forming chains approximately parallel to (010) and limited by the (101) plane. Molecules of (I) are stacked among themselves as are the molecules of (II). The stacking distance, nearly the same for both molecules, is 3.39 Å.

Introduction. L'huile de bergamote extraite de l'écorce de *Citrus bergamia* est très utilisée en cosmétologie pour sa remarquable fragrance. Cette huile contient essentiellement des coumarines et furocoumarines, elle peut induire, en présence de rayonnement ultra-violet de grande longueur d'onde (UV-A), des altérations cutanées sévères. Ces effets secondaires sont généralement attribués à la présence de 5-MOP (méthoxy-5 psoralène ou méthoxy-5 furo[3,2-g]coumarine) dont les propriétés phototoxiques et pigmentogéniques sont bien connues (Parrish, White, Pathak, Fitzpatrick, Eissen, Wolf, Freedberg & Austen, 1979; Marzulli & Mailbach, 1970).

La bergamotine (géranyloxy-5 psoralène) est le 'chromophore' majeur de cette huile et est responsable de 66% de l'absorption UV-A et UV-B. Une étude actuelle (Martin, Valla, Giraud, Brouard, Morlière, Haigle & Santus, 1991) concernant l'évaluation de la toxicité des photoproduits de la bergamotine a permis de mettre en évidence la production de bergaptol {hydroxy-4 (7H)-furo[3,2-g][1]benzopyrannone-7} (1), dans la proportion de 30%. Le bergaptol a été recristallisé dans le méthanol et sa détermination structurale entre dans le cadre d'une étude générale des propriétés des photoproduits de la bergamotine et notamment de ses propriétés "d'asso-

ciation" avec d'autres entités présentes dans le milieu réactionnel.



Partie expérimentale. Cristal incolore, 0,06 × 0,35 × 0,13 mm, paramètres cristallins obtenus sur diffractomètre Philips PW 1100 (anticathode au Cu) avec 25 réflexions $10 < \theta < 17^\circ$. Mesure des intensités par 'flying stepscan', (logiciel Philips), angle de balayage de 1,65°, vitesse de scanning de 0,020° s⁻¹ par pas de 3/100° en θ , domaine d'exploration de $2\theta \leq 136^\circ$ ($-30 \leq h \leq 30$, $0 \leq k \leq 4$, $0 \leq l \leq 21$). Réflexions de référence 412, 404, 412 mesurées toutes les heures avec des variations respectives d'intensité 1,1, 1,2, 1,1%. Corrections de Lorentz-polarisation. Les effets de l'absorption ont été négligés; résolution par méthodes directes: programme SHELXS86 (Sheldrick, 1986). Sur 3054 réflexions indépendantes, 3049 réflexions ont été retenues avec $\sin\theta/\lambda \geq 0,060$ Å⁻¹. Affinement des F_{obs} et des coefficients de température par moindres carrés et en matrice complète à l'aide d'une version modifiée de ORFLS (Busing, Martin & Levy, 1962). Les facteurs de diffusion atomique sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV) et pour l'hydrogène, ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965). Atomes H placés sur sections de Fourier-différence et affinés; en fin d'affinement avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes sauf H, $R = 0,067$ ($wR = 0,061$ avec $w = 1$) pour 3049 réflexions retenues, $S = 2,87$ avec 91 paramètres, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$ pour les x, y, z des C, O: 0,083; $\Delta\rho = 0,13-0,16$ e Å⁻³. Programme utilisé pour les dessins: ORTEPII (Johnson, 1976). Ordinateur: Matra 570/CX.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique (\AA^2) avec leurs écarts-type
$$B_{\text{eq}} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

Molécule (I)	x	y	z	B_{eq}
O(1)	5232 (1)	830 (6)	7680 (1)	3,0 (1)
C(2)	5647 (1)	1108 (10)	8254 (2)	3,0 (1)
O(2)	6044 (1)	2548 (8)	8086 (1)	4,2 (1)
C(3)	5574 (1)	-202 (10)	8992 (2)	3,1 (1)
C(4)	5116 (1)	-1706 (9)	9114 (2)	2,7 (1)
C(5)	4186 (1)	-3343 (9)	8630 (2)	2,6 (1)
O(5)	4137 (1)	-4585 (7)	9331 (1)	3,3 (1)
C(6)	3785 (1)	-3394 (9)	8017 (2)	2,7 (1)
C(7)	3892 (1)	-2074 (9)	7311 (2)	2,9 (1)
C(8)	4367 (1)	-669 (10)	7164 (2)	2,9 (1)
C(9)	4751 (1)	-611 (9)	7792 (2)	2,6 (1)
C(10)	4680 (1)	-1936 (8)	8519 (2)	2,4 (1)
O(11)	3456 (1)	-2405 (7)	6776 (1)	3,5 (1)
C(12)	3069 (1)	-3955 (11)	7157 (2)	3,8 (1)
C(13)	3240 (1)	-4588 (10)	7892 (2)	3,4 (1)

Molécule (II)	x	y	z	B_{eq}
O(1)	7558 (1)	-301 (7)	243 (1)	3,1 (1)
C(2)	7080 (1)	-1814 (10)	-19 (2)	3,3 (1)
O(2)	6766 (1)	-1894 (9)	442 (1)	4,6 (1)
C(3)	7001 (1)	-3142 (10)	-788 (2)	3,3 (1)
C(4)	7385 (1)	-2882 (10)	-1234 (2)	3,0 (1)
C(5)	8306 (1)	-1108 (9)	-1392 (2)	2,5 (1)
O(5)	8218 (1)	-2366 (7)	-2116 (1)	3,4 (1)
C(6)	8779 (1)	358 (9)	-1063 (2)	2,5 (1)
C(7)	8821 (1)	1589 (9)	-312 (2)	2,7 (1)
C(8)	8423 (1)	1458 (9)	148 (2)	2,8 (1)
C(9)	7965 (1)	-61 (9)	-200 (2)	2,5 (1)
C(10)	7885 (1)	-1343 (9)	-957 (2)	2,5 (1)
O(11)	9317 (1)	2899 (7)	-83 (1)	3,5 (1)
C(12)	9588 (1)	2481 (12)	-713 (2)	3,9 (2)
C(13)	9290 (1)	990 (10)	-1303 (2)	3,2 (1)

Discussion. Le Tableau 1 fournit les positions atomiques et les facteurs de température équivalents des atomes numérotés selon la Fig. 1.* La structure comporte deux molécules cristallographiquement indépendantes dont la superposition montre qu'elles ont des conformations très voisines. Les liaisons C(8)—C(9), les angles O(2)C(2)O(1) et O(2)C(2)C(3) présentent les écarts maximums qui sont respectivement de 0,010 Å et de 1,0° (Tableau 2). Il n'y a pas d'angles ou de distances intramoléculaires inhabituels. Les molécules sont planes, l'écart maximum aux plans moyens des atomes est de 0,0495 Å pour O(2) de la molécule (I). Des liaisons hydrogène relient les molécules entre elles pour former des chaînes limitées par le plan (101). L'angle que fait la molécule (I) avec la molécule (II) dans la chaîne est de 146,43° et l'angle avec le plan (010) respectivement de 25,54 et de 25,42° (Fig. 2). La cohésion du cristal est renforcée par des interactions π résultant du recouvrement des orbitales π des

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées et facteurs d'agitation thermique des atomes H, ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 53936: 24 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.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles (°) avec leurs écarts-type

	(I)	(II)
O(1)—C(2)	1,369 (3)	1,370 (4)
O(1)—C(9)	1,383 (4)	1,388 (4)
C(2)—O(2)	1,221 (4)	1,220 (4)
C(2)—C(3)	1,432 (4)	1,438 (5)
C(3)—C(4)	1,344 (5)	1,344 (5)
C(4)—C(10)	1,430 (4)	1,427 (4)
C(5)—O(5)	1,346 (4)	1,355 (4)
C(5)—C(6)	1,389 (4)	1,384 (4)
C(5)—C(10)	1,406 (4)	1,410 (4)
C(6)—C(7)	1,405 (4)	1,397 (4)
C(6)—C(13)	1,451 (4)	1,448 (4)
C(7)—O(11)	1,367 (3)	1,371 (4)
C(7)—C(8)	1,381 (5)	1,385 (4)
C(8)—C(9)	1,381 (4)	1,371 (4)
C(9)—C(10)	1,414 (4)	1,412 (4)
O(11)—C(12)	1,397 (4)	1,400 (5)
C(12)—C(13)	1,335 (5)	1,331 (5)
<C—H>	1,04 (3)	1,04 (3)

C(2)—O(1)—C(9)	122,5 (2)	122,6 (2)
O(2)—C(2)—O(1)	116,0 (3)	115,0 (3)
O(2)—C(2)—C(3)	126,1 (3)	127,1 (3)
O(1)—C(2)—C(3)	117,9 (3)	117,9 (3)
C(4)—C(3)—C(2)	121,0 (3)	120,8 (3)
C(3)—C(4)—C(10)	121,1 (3)	121,2 (3)
O(5)—C(5)—C(6)	124,4 (3)	124,1 (3)
O(5)—C(5)—C(10)	117,2 (2)	117,0 (2)
C(6)—C(5)—C(10)	118,5 (3)	118,9 (3)
C(5)—C(6)—C(7)	118,6 (3)	118,8 (3)
C(5)—C(6)—C(13)	135,6 (3)	135,5 (3)
C(7)—C(6)—C(13)	105,8 (2)	105,7 (2)
O(11)—C(7)—C(8)	124,0 (3)	124,2 (3)
O(11)—C(7)—C(6)	110,2 (3)	110,4 (3)
C(8)—C(7)—C(6)	125,8 (3)	125,5 (3)
C(7)—C(8)—C(9)	113,7 (3)	113,6 (3)
C(8)—C(9)—O(1)	116,1 (3)	115,7 (3)
C(8)—C(9)—C(10)	124,2 (3)	125,0 (3)
O(1)—C(9)—C(10)	119,7 (2)	119,3 (2)
C(5)—C(10)—C(9)	119,2 (2)	118,3 (2)
C(5)—C(10)—C(4)	123,0 (3)	123,5 (3)
C(9)—C(10)—C(4)	117,7 (3)	118,3 (3)
C(7)—O(11)—C(12)	105,4 (2)	105,2 (2)
C(13)—C(12)—O(11)	112,7 (3)	112,4 (3)
C(12)—C(13)—C(6)	105,9 (3)	106,3 (3)

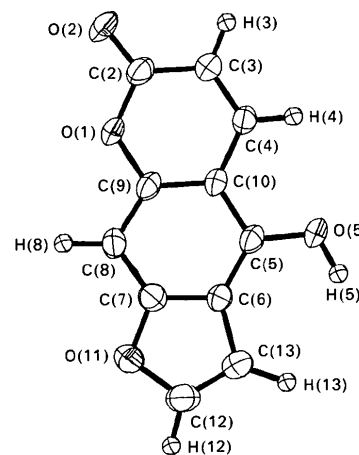


Fig. 1. Bergaptol, désignation des atomes. Les ellipsoïdes correspondent à 50% de probabilité sauf pour les atomes d'hydrogène où les diamètres sont arbitraires.

molécules parallèles et superposées (force de 'stacking'), les molécules (I) sont empilées sur elles-mêmes ainsi que les molécules (II), les distances interplanaires pour les deux molécules sont approxima-

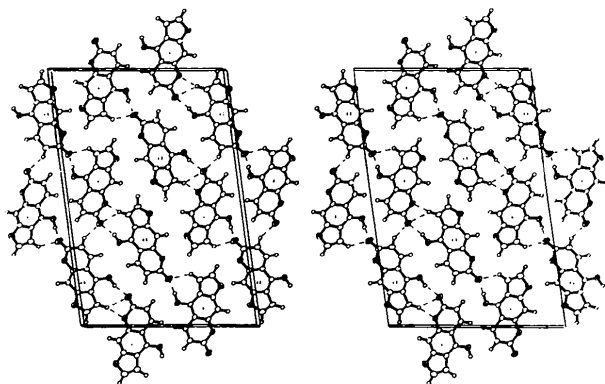


Fig. 2. Représentation stéréoscopique des chaînes de molécules $C_{11}H_6O_4$ suivant *b*. Les liaisons hydrogène sont représentées par des traits interrompus.

tivement identiques et de 3,39 Å; ce qui est comparable aux valeurs trouvées pour le psoralène ($C_{11}H_6O_3$) de 3,41 Å (Bideau, Bravic & Desvergne, 1979) et pour d'autres coumarines substituées (Shimizu, Kashino & Haisa, 1975).

Les distances OH...O sont de 2,719 et de 2,736 Å. De même que dans le cas de la coumarine, $C_9H_6O_2$ (Gavuzzo & Mazza, 1974), c'est l'atome d'oxygène du groupement carboxyle qui contribue le plus à la cohésion cristalline.

Acta Cryst. (1991). C47, 2146–2148

(*RS*)-2-(*p*-Benzyloxyphenyl)-2-methyl-3,4,5,6-tetrahydro-2*H*-pyran-3-one

BY ZBIGNIEW CIUNIK

Instytut Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland

AND MINAS P. GEORGIADIS AND SERKOS A. HAROUTOUNIAN

Agricultural University of Athens, Chemistry Laboratory, Iera odos 75, Athens 11855, Greece

(Received 6 February 1991; accepted 2 April 1991)

Abstract. $C_{19}H_{20}O_3$, $M_r = 296.37$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 9.983$ (2), $b = 17.076$ (4), $c = 9.575$ (2) Å, $\beta = 99.95$ (2)°, $V = 1607.7$ (6) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.22$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 0.576$ mm⁻¹, $F(000) = 632$, room temperature, $R = 0.056$ for 2367 unique reflections [$I > 3\sigma(I)$]. The pyranoid ring has a chair conformation distorted towards a half chair.

Introduction. As a part of studies on the conformation of sugars with one sp^2 -hybridized C atom in the pyranoid ring by X-ray diffraction methods, several

L'auteur remercie Messieurs A. Valla et M. Giraud du Laboratoire de Chimie Appliquée aux Corps Organisés du Muséum National d'Histoire Naturelle de lui avoir proposé l'étude de cette molécule et fourni les cristaux.

Références

- BIDEAU, J. P., BRAVIC, G. & DESVERGNE, J. P. (1979). *Cryst. Struct. Commun.* **8**, 695–698.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- GAVUZZO, E. & MAZZA, F. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1351–1357.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- MARTIN, M. T., VALLA, A., GIRAUD, M., BROUARD, J. P., MORLIÈRE, P., HAIGLE, J. & SANTUS, R. (1991). *Photochem. Photobiol.* Soumis.
- MARZULLI, F. N. & MAILBACH, H. I. (1970). *J. Soc. Cosmet. Chem.* **21**, 942.
- PARRISH, J. A., WHITE, H. A. D., PATHAK, M. A., FITZPATRICK, T. B., EISSEN, A. Z., WOLF, K., FREEDBERG, I. M. & AUSTEN, K. F. (1979). *Photomedicine in Dermatology in General Medicine*, pp. 942–994. New York: McGraw-Hill.
- SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Programme pour la résolution de structures cristallines. Univ. de Göttingen, Allemagne.
- SHIMIZU, S., KASHINO, S. & HAISA, M. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1287–1292.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

pyranosides with the C_{sp^2} atom in a vicinal position to the anomeric center of the pyranoid ring have been investigated (Palmer & Palmer, 1976; Smiatacz, Myszkka & Ciunik, 1988; Ciunik, Paulsen, Luger, Smiatacz & Myszkka, 1989). The main aim of this work was the determination of the conformation of the pyranoid ring in the absence of the OAc and/or NHAc side groups in positions 3 and 4 of the ring.

Experimental. The title compound was prepared and crystallized as previously reported (Georgiadis, Haroutounian & Bailar, 1988). Crystal dimensions