

Table 1. Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )
$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \cdot \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$U_{eq}$
O1	3/4	1/4	0.2876 (5)	0.059 (2)
O2	0.5405 (4)	0.7260 (2)	0.2704 (4)	0.072 (1)
N1	0.6973 (4)	0.3813 (2)	0.1372 (4)	0.047 (1)
N2	0.7294 (4)	0.3135 (2)	0.0680 (3)	0.049 (1)
C1	0.6413 (4)	0.5134 (3)	0.1071 (5)	0.047 (2)
C2	0.6480 (5)	0.5757 (3)	0.0160 (5)	0.053 (2)
C3	0.6151 (4)	0.6499 (3)	0.0651 (6)	0.053 (2)
C4	0.5732 (5)	0.6585 (3)	0.2093 (6)	0.051 (2)
C5	0.5596 (6)	0.5935 (3)	0.3007 (6)	0.064 (2)
C6	0.5942 (5)	0.5237 (3)	0.2496 (6)	0.059 (2)
C7	0.6789 (5)	0.4379 (2)	0.0499 (6)	0.047 (2)
C8	3/4	1/4	0.1516 (7)	0.045 (2)
C9	0.5463 (6)	0.7936 (3)	0.1773 (6)	0.071 (2)
H6	0.7370	0.3114	-0.0374	0.059

Table 2. Selected geometric parameters ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

O1—C8	1.222 (6)	C1—C7	1.471 (6)
O2—C4	1.346 (5)	C2—C3	1.412 (6)
O2—C9	1.446 (5)	C3—C4	1.377 (6)
N1—N2	1.379 (4)	C4—C5	1.408 (7)
N1—C7	1.276 (5)	C5—C6	1.352 (6)
N2—C8	1.357 (4)	N2—H6	0.95
C1—C2	1.362 (6)	H6—O1 <sup>1</sup>	1.91
C1—C6	1.387 (7)	N2—O1 <sup>1</sup>	2.759 (5)
C4—O2—C9	117.9 (4)	O2—C4—C5	116.2 (5)
N2—N1—C7	115.1 (4)	C3—C4—C5	119.6 (5)
N1—N2—C8	119.5 (3)	C4—C5—C6	119.9 (5)
C2—C1—C6	118.0 (5)	C1—C6—C5	122.0 (5)
C2—C1—C7	119.4 (4)	N1—C7—C1	121.4 (4)
C6—C1—C7	122.6 (4)	O1—C8—N2	123.6 (3)
C1—C2—C3	122.1 (5)	N2—C8—N2 <sup>11</sup>	112.9 (5)
C2—C3—C4	118.3 (5)	N2—H6—O1 <sup>1</sup>	148.0
O2—C4—C3	124.3 (5)		

Symmetry codes: (i)  $\frac{1}{2} - x, y, z - \frac{1}{2}$ ; (ii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$ .

The scan rate was  $4^\circ \text{ min}^{-1}$  (in  $\omega$ ). Weak reflections [ $I < 10\sigma(I)$ ] were rescanned (maximum of three rescans) and the counts accumulated to improve accuracy. H atoms were placed at assumed positions (C,N—H = 0.95  $\text{\AA}$ ,  $U = 1.2 \times U_{eq}$  of the associated atom) and fixed. Data collection: *MSC/AFC Diffractometer Control Software* (Molecular Structure Corporation, 1988). Cell refinement: *MSC/AFC Diffractometer Control Software*. Data reduction: *TEXSAN PROCESS* (Molecular Structure Corporation, 1985). Program(s) used to solve structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). Program(s) used to refine structure: *TEXSAN LS*. Molecular graphics: *TEXSAN, ORTEP* (Johnson, 1965). Software used to prepare material for publication: *TEXSAN FINISH*.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 71656 (16 pp.). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF reference: CR1083]

## References

- Domiano, P., Pellinghelli, M. A. & Tiripicchio, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2495–2498.  
 Gartland, G. L. & Craven, B. M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 980–987.  
 Grasselli, J. G. & Weast, R. C. (1989). In *Handbook of Data on Organic Compounds*, 2nd edition, Vol. I, Introduction, §§190, 252. Florida: CRC Press.

- Hsu, I.-N. & Craven, B. M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 974–979.  
 Jeffrey, G. A., Ruble, J. R., Nanni, R. G., Turano, A. M. & Yates, J. H. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 354–361.  
 Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.  
 Kolb, V. M., Dantzman, C. L., Kozenski, M. L. & Strommen, D. P. (1993). *Vib. Spectrosc.* **4**, 149–157.  
 Kolb, V. M., Janota, T. E., Dantzman, C. L., Kozenski, M. L. & Strommen, D. P. (1992). Am. Chem. Soc. Natl Meet. Abstract ORGN 342.  
 Kolb, V. M., Janota, T. E., Dantzman, C. L., Kozenski, M. L., Strommen, D. P., Snyder, J. P. & Tipsword, G. E. (1992). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **211**, 403–406.  
 Kolb, V. M., Meyers, C. Y. & Robinson, P. D. (1993). Am. Chem. Soc. Natl Meet. Abstract ORGN 30.  
 Kolb, V. M., Stupar, J. W., Janota, T. E. & Duax, W. L. (1989). *J. Org. Chem.* **54**, 2341–2346.  
 Molecular Structure Corporation (1985). *TEXSAN. TEXRAY Structure Analysis Package*. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.  
 Molecular Structure Corporation (1988). *MSC/AFC Diffractometer Control Software*. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.  
 Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Crystallographic Computing 3*, edited by G. M. Sheldrick, C. Krüger & R. Goddard, pp. 175–189. Oxford Univ. Press.  
 Vaughan, P. & Donohue, J. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 530–535.  
 Zachariasen, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 419–421

## (2E,4E,6E)-7-(6-Méthyl-2H-1-benzopyran-3-yl)hepta-2,4,6-triénoate d'Ethyle

JEAN MICHEL LEGER ET ALAIN CARPY

*Laboratoire de Chimie Analytique,  
 UFR des Sciences Pharmaceutiques,  
 3 Place de la victoire, 33076 Bordeaux CEDEX,  
 France*

LARBI BELACHMI, DANIELE LEBLOIS ET  
 GUILLAUME LE BAUT

*Laboratoire de Chimie Thérapeutique,  
 UFR des Sciences Pharmaceutiques,  
 1 Rue Gaston Veil, 44035 Nantes CEDEX,  
 France*

(Reçu le 25 juin 1993, accepté le 27 septembre 1993)

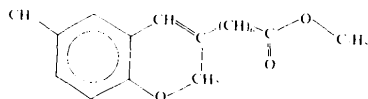
## Abstract

The effects of retinoids on cell differentiation and proliferation, as well as on the inflammatory process, have been well documented, but so far their clinical use has been affected by teratogenicity and hypervitaminosis A [Loeliger, Bollag & Maier (1980). *Eur. J. Med.* **15**, 9–15]. The need for safer drugs

led to the synthesis of new oxaretinoids. The title compound, (2*E*,4*E*,6*E*)-ethyl 7-(6-methyl-2*H*-1-benzopyran-3-yl)hepta-2,4,6-trienoate, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, is an oxaretinoid resulting from the integration of the fourth double bond of retinoic acid into a pyran ring. The structural analogy with retinoic acid is reinforced by the similar distances found between the geometrical centre of the rings and the O atom of the carbonyl group.

### Commentaire

Les acides 7-(2*H*-1-benzopyran-3-yl)hepta-2,4,6-triénoïques et leurs esters éthyliques (I) constituent des analogues de l'acide rétinolique, résultant de l'intégration de la quatrième double liaison de la chaîne tétraénique dans un hétérocycle oxygéné (Fig. 1). La pharmacomodulation envisagée visait à dissocier les activités différenciatrices cellulaires et anti-inflammatoires des effets hypervitaminiques A de ces composés. L'étude RMN <sup>1</sup>H de la chaîne a permis d'émettre l'hypothèse d'une conformation chromophorique transoïde par application de la séquence NOESY aux protons H2, H4, H6 et H2' (C2' du cycle). Une étude cristallographique a été envisagée pour étayer les conclusions émises à partir des données de l'étude spectrale et afin de comparer la géométrie moléculaire à celle de l'acide rétinolique.



Des cristaux jaunes prismatiques sont obtenus, à température ambiante, par évaporation d'une solution d'éthanol. La Fig. 1 est une vue en perspective de la molécule avec la numérotation adoptée. La Fig. 2 est une vue stéréoscopique. Le noyau aromatique est plan

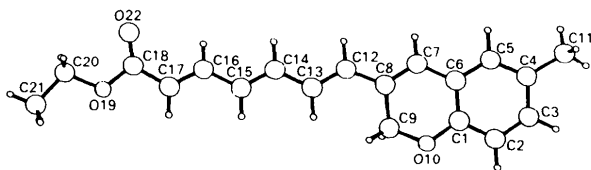


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule avec la numérotation atomique.



Fig. 2. Vue stéréoscopique de la molécule.

dans les limites de 0,004 (3) Å, l'hétérocycle oxygéné présente des écarts au plan moyen de 0,093 (3) Å pour C9 et -0,106 (3) Å pour O10. L'angle des deux plans moyens est de 3,1 (2)° (Schomaker, Waser, Marsh & Bergman, 1959).

La cohésion cristalline est assurée par des contacts de van der Waals et par une liaison de type C—H...O. Nous trouvons des distances C7...O22 de 3,351 (6) Å, H107...O22 de 2,52 (4) Å et l'angle C7—H107...O22 de 144 (3)°, pour une transformation de coordonnées de  $1-x, 1-y, -z$ . La distance du centre géométrique du cycle aromatique à l'oxygène du carbonyle O22 a pour valeur: 12,72 Å. Dans l'acide rétinolique, la distance du centre géométrique du noyau cyclohexène à l'oxygène du carbonyle est de 13,12 Å, montrant une similitude structurale pour ces deux molécules.

### Partie expérimentale

#### Données cristallines

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>

*M<sub>r</sub>* = 296,37

Triclinique

*P* $\bar{1}$

*a* = 11,224 (4) Å

*b* = 8,880 (3) Å

*c* = 11,046 (4) Å

$\alpha$  = 101,66 (4)°

$\beta$  = 99,69 (4)°

$\gamma$  = 125,71 (4)°

*V* = 816,7 (9) Å<sup>3</sup>

*Z* = 2

*D<sub>r</sub>* = 1,21 Mg m<sup>-3</sup>

Cu K $\alpha$  radiation

$\lambda$  = 1,5418 Å

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

$\theta$  = 25–31°

$\mu$  = 0,610 mm<sup>-1</sup>

*T* = 293 K

Prisme

0,4 × 0,3 × 0,2 mm

Yellow

#### Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius

CAD-4

Balayage  $\omega/2\theta$

Correction d'absorption:

non

2612 réflexions mesurées

2612 réflexions

indépendantes

1645 réflexions observées

[*I* > 3.0 $\sigma$ (*I*)]

$\theta_{\max}$  = 65°

*h* = -12 → 12

*k* = 0 → 10

*l* = -12 → 12

2 réflexions de référence

fréquence: 60 min

variation d'intensité:

0,65%

#### Affinement

Affinement basé sur les *F*

*R* = 0,053

*wR* = 0,080

*S* = 0,362

1645 réflexions

199 paramètres

Toutes les paramètres des

atomes d'hydrogène

affinées

*w* = 1 (calculé)

( $\Delta/\sigma$ )<sub>max</sub> = 0.203

$\Delta\rho_{\max}$  = 0,200 e Å<sup>-3</sup>

$\Delta\rho_{\min}$  = -0,198 e Å<sup>-3</sup>

Facteurs de diffusion de

*International Tables for*

*X-ray Crystallography*

(1974, Tome IV, Tableau

2.3.1) et Stewart, David-

son & Simpson (1965)

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents* (Å<sup>2</sup>)
$$B_{eq} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	B <sub>eq</sub>
C1	0,6779 (3)	-0,0679 (4)	0,2321 (3)	4,5 (1)
C2	0,6905 (4)	-0,1935 (5)	0,2777 (3)	5,4 (1)
C3	0,6030 (4)	-0,2848 (4)	0,3517 (3)	5,0 (1)
C4	0,4999 (3)	-0,2550 (4)	0,3805 (3)	4,6 (1)
C5	0,4888 (3)	-0,1292 (4)	0,3332 (3)	4,3 (1)
C6	0,5766 (3)	-0,0332 (4)	0,2595 (2)	3,8 (1)
C7	0,5674 (3)	0,0985 (4)	0,2074 (3)	4,2 (1)
C8	0,6609 (3)	0,1971 (4)	0,1439 (2)	3,9 (1)
C9	0,7778 (4)	0,1693 (5)	0,1254 (3)	5,5 (1)
O10	0,7592 (3)	0,0109 (4)	0,1533 (2)	6,9 (1)
C11	0,4017 (4)	-0,3612 (5)	0,4577 (3)	6,4 (1)
C12	0,6557 (3)	0,3311 (4)	0,0935 (3)	4,3 (1)
C13	0,7426 (3)	0,4355 (4)	0,0267 (3)	4,5 (1)
C14	0,7311 (3)	0,5666 (4)	-0,0192 (3)	4,4 (1)
C15	0,8160 (3)	0,6710 (4)	-0,0864 (3)	4,7 (1)
C16	0,8036 (3)	0,8023 (4)	-0,1328 (3)	4,5 (1)
C17	0,8854 (3)	0,9056 (4)	-0,2003 (3)	4,6 (1)
C18	0,8648 (3)	1,0335 (4)	-0,2459 (3)	4,4 (1)
O19	0,9461 (2)	1,1049 (3)	-0,3235 (2)	4,7 (1)
C20	0,9299 (4)	1,2268 (4)	-0,3811 (3)	5,2 (1)
C21	1,0436 (4)	1,3029 (5)	-0,4520 (3)	6,1 (1)
O22	0,7871 (3)	1,0781 (4)	-0,2173 (3)	7,4 (1)

Tableau 2. *Paramètres géométriques* (Å, °)

C1—C2	1,380 (7)	C9—O10	1,404 (6)
C1—C6	1,402 (6)	C12—C13	1,348 (6)
C1—O10	1,359 (6)	C13—C14	1,422 (6)
C2—C3	1,378 (7)	C14—C15	1,343 (6)
C3—C4	1,399 (6)	C15—C16	1,431 (6)
C4—C5	1,383 (6)	C16—C17	1,328 (6)
C4—C11	1,503 (7)	C17—C18	1,448 (6)
C5—C6	1,389 (6)	C18—O19	1,333 (5)
C6—C7	1,450 (6)	C18—O22	1,209 (6)
C7—C8	1,335 (6)	O19—C20	1,442 (6)
C8—C9	1,507 (6)	C20—C21	1,497 (7)
C8—C12	1,438 (6)		
C2—C1—C6	120,8 (4)	C9—C8—C12	118,5 (4)
C2—C1—O10	117,9 (4)	C8—C9—O10	116,4 (4)
C6—C1—O10	121,2 (4)	C1—O10—C9	120,8 (4)
C1—C2—C3	119,5 (4)	C8—C12—C13	127,4 (4)
C2—C3—C4	121,5 (4)	C12—C13—C14	123,9 (4)
C3—C4—C5	118,0 (4)	C13—C14—C15	124,8 (4)
C3—C4—C11	120,6 (4)	C14—C15—C16	124,6 (4)
C5—C4—C11	121,4 (4)	C15—C16—C17	125,6 (4)
C4—C5—C6	122,0 (4)	C16—C17—C18	122,5 (4)
C1—C6—C5	118,3 (4)	C17—C18—O19	112,1 (4)
C1—C6—C7	118,1 (4)	C17—C18—O22	126,0 (4)
C5—C6—C7	123,6 (4)	O19—C18—O22	121,8 (4)
C6—C7—C8	121,5 (4)	C18—O19—C20	117,8 (3)
C7—C8—C9	119,0 (4)	O19—C20—C21	107,1 (4)
C7—C8—C12	122,5 (4)		

Collection des données: *CAD-4 Software* (Enraf-Nonius, 1989). Affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 Software*. Programme(s) pour la solution de la structure: *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène et des distances et angles des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 71681: 21 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. [Référence de CIF: PA1072]

## Références

- Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.  
 Loeliger, P., Bollag, W. & Maier, H. (1980). *Eur. J. Med.* **15**, 9-15.  
 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*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.  
 Schomaker, V., Waser, J., Marsh, R. E. & Bergman, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600-604.  
 Stewart, R. F., Davidson, E. R. & Simpson, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 421-424

### 5-Nitropyrimidines from 3,3-Diamino(2-nitro)thioacrylamides. Structure of 6-(2-Furfurylamino)-2-(2-furyl)-4-methylthio-5-nitropyrimidine

ANTHONY LINDEN AND HEINZ HEIMGARTNER

*Organisch-chemisches Institut, Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich, Switzerland*

MARIA ISABEL GARCÍA TRIMIÑO AND ARTURO MACÍAS CABRERA

*National Center for Scientific Research, Laboratory of Organic Synthesis, PO Box 6990, Havana, Cuba*

(Received 29 June 1993; accepted 10 August 1993)

## Abstract

The single-crystal X-ray structure determination of the product obtained from the methylation of 3,3-bis(2-furfurylamino)-*N*-(2-furoyl)(2-nitro)thioacrylamide, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S, shows that the 4-methylthio-substituted 5-nitropyrimidine derivative was obtained, not the 1-methyl-4-thioxo-substituted derivative as previously reported.

## Comment

The biological importance of nitro-heterocycles is well known. Specifically, some 5-nitropyrimidine derivatives have been reported to show antimetabolic activity (Jamouille *et al.*, 1980) or to be useful as fungicides (Lobov, Stopkan, Cherepenko & Cherkasov, 1965). 5-Nitropyrimidin-2-amine (Enheptin-P) has been used as an effective drug in the therapy of a common protozoan infection in turkeys, known as enterohepatitis (Waletzky, Clark