

Table 1. Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>)
$$B_{eq} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B <sub>eq</sub>
O(1)	-0.5123 (4)	0.9937 (3)	0.1466 (2)	5.72 (6)
O(2)	-0.0815 (4)	0.8790 (3)	0.2028 (2)	5.54 (6)
O(3)	0.0725 (3)	0.7912 (3)	0.3732 (1)	3.38 (5)
O(4)	0.4914 (4)	1.0823 (3)	0.3432 (2)	6.72 (7)
O(5)	0.7827 (4)	1.0874 (3)	0.4244 (2)	6.54 (7)
N(1)	0.6270 (5)	1.0408 (3)	0.4004 (2)	4.78 (7)
C(1)	-0.4910 (6)	0.9116 (4)	0.1959 (2)	4.00 (8)
C(2)	-0.6560 (5)	0.8585 (5)	0.2011 (3)	5.48 (8)
C(3)	-0.1459 (5)	0.9355 (4)	0.2395 (2)	4.02 (7)
C(4)	-0.0878 (7)	1.0662 (4)	0.2701 (3)	5.65 (9)
C(5)	-0.2992 (5)	0.8727 (4)	0.2518 (2)	3.48 (6)
C(6)	-0.2668 (5)	0.7821 (4)	0.3058 (2)	3.54 (7)
C(7)	-0.0911 (5)	0.7322 (4)	0.3638 (2)	3.56 (7)
C(8)	-0.0446 (6)	0.6351 (4)	0.4157 (2)	4.21 (8)
C(9)	0.1510 (5)	0.6319 (4)	0.4590 (2)	4.42 (7)
C(10)	0.2222 (5)	0.7276 (4)	0.4325 (2)	3.77 (6)
C(11)	0.4037 (5)	0.7772 (4)	0.4518 (2)	3.53 (6)
C(12)	0.4235 (5)	0.8839 (4)	0.4147 (2)	3.17 (6)
C(13)	0.6059 (5)	0.9247 (4)	0.4410 (2)	3.59 (7)
C(14)	0.7644 (5)	0.8708 (5)	0.4984 (2)	4.56 (8)
C(15)	0.7332 (6)	0.7655 (5)	0.5349 (3)	5.04 (9)
C(16)	0.5602 (5)	0.7161 (5)	0.5133 (2)	4.69 (8)

Table 2. Selected geometric parameters (Å, °)

O(1)—C(1)	1.222 (5)	N(1)—C(13)	1.486 (6)
O(2)—C(3)	1.199 (6)	C(1)—C(2)	1.480 (7)
O(3)—C(7)	1.383 (5)	C(1)—C(5)	1.463 (5)
O(3)—C(10)	1.376 (4)	C(3)—C(4)	1.468 (5)
O(4)—N(1)	1.207 (4)	C(3)—C(5)	1.504 (7)
O(5)—N(1)	1.213 (5)	C(10)—C(11)	1.421 (6)
C(7)—O(3)—C(10)	107.8 (4)	O(1)—C(1)—C(2)	120.2 (4)
O(4)—N(1)—O(5)	122.4 (4)	C(2)—C(1)—C(5)	121.2 (4)
O(5)—N(1)—C(13)	118.3 (4)	O(2)—C(3)—C(5)	119.0 (4)
O(4)—N(1)—C(13)	119.3 (4)	O(2)—C(3)—C(4)	122.9 (5)

Data reduction was performed with XP2<sub>1</sub> software (Pavelčík, 1987). The structure was solved by direct methods using MULTAN80 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Refinement was by block-diagonal approximation. H atoms were located at calculated positions, their coordinates and displacement parameters were fixed. All remaining calculations were performed with a local version of the NRC program system (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1973) and PARST (Nardelli, 1984).

This research was supported financially by the Ministry of Science and Education.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters and H-atom coordinates have been deposited with the IUCr (Reference: VS1007). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

## References

- Ahmed, F. R., Hall, S. R., Pippy, M. E. & Huber, C. P. (1973). *NRC Crystallographic Programs for the IBM360 System*. Accession Nos. 133–147. *J. Appl. Cryst.* **6**, 309–346.  
 Barrow, R. F., Long, D. A. & Millen, D. J. (1974). *Molecular Spectroscopy*, Vol. 2, p. 579. London: The Chemical Society.  
 Bondi, A. (1966). *J. Phys. Chem.* **70**, 3006–3007.

- 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. of York, England, and Louvain, Belgium.  
 Nardelli, M. (1983). *Comput. Chem.* **7**, 95–98.  
 Pavelčík, F. (1987). *A Computer Program for Syntax P2<sub>1</sub> Data Reduction*. Department of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, J. A. Komenský Univ., Bratislava, Slovakia.

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 1314–1318

## Synthèses et Structures de Deux Acides 5,6-Dihydro-6-[aryl]-4-{2-[aryl]-éthényl}-2-oxo-2H-pyrane-3-carboxylique

ALAIN VALLA ET MICHEL GIRAUD

Laboratoire de Chimie du Muséum National d'Histoire Naturelle, URA 401 CNRS, 63 rue Buffon, 75231 Paris CEDEX 05, France

DARIA GINDEROW\*

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, URA 09 CNRS, Université Pierre et Marie Curie, T16, 4 place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 22 novembre 1993, accepté le 2 février 1994)

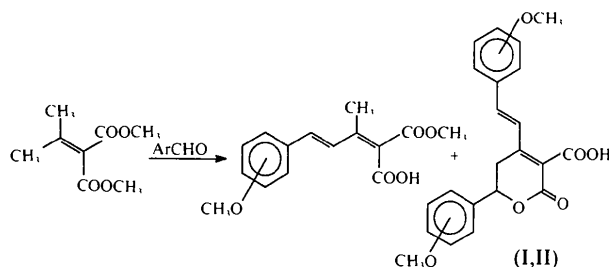
## Abstract

The structures of two 5,6-dihydro-2-oxo-2H-pyran derivatives with links to an acid, an aryl and an arylenyl group at C3, C6 and C4 of the heterocycle, respectively, are reported. The benzene rings in (I), 6-(2-methoxyphenyl)-4-[2-(2-methoxyphenyl)ethenyl]-2-oxo-5,6-dihydro-2H-pyran-3-carboxylic acid, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, and in (II), 6-(4-methoxyphenyl)-4-[2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]-2-oxo-5,6-dihydro-2H-pyran-3-carboxylic acid, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, are substituted at the *ortho* and at the *para* positions, respectively. These compounds are typical of a series of analogues obtained as by-products in some Knoevenagel condensations of α,β ethylenic aldehydes with the dimethyl ester of isopropylidenemalononic acid.

## Commentaire

Une synthèse développée par Rebuffat, Giraud & Molho (1978), a permis d'obtenir stéréospécifiquement des acides diéthyléniques de configuration *E,E*. Celle-ci se réalise en une étape par condensation d'un alkylidène malonate de méthyle avec des aldéhydes aromatiques. Dans le cas particulier où l'isopropylidène malonate de méthyle est employé comme malonate éthylénique, on observe, à côté de l'acide ester attendu, la formation

d'acides 5,6-dihydro 2-oxo-2*H*-pyrane-3-carboxyliques substitués. Les composés [(I) et (II)] sont représentatifs de cette série. Ils se différencient par la position de leurs groupements méthoxyles sur les noyaux aromatiques, respectivement en position *ortho* pour l'acide 5,6-dihydro-6-(2-méthoxyphényl)-4-[2-(2-méthoxyphényl)éthényl]-2-oxo-2*H*-pyrane-3-carboxylique, (I), et en position *para* pour l'acide 5,6-dihydro 6-(4-méthoxyphényl)-4-[2-(4-méthoxyphényl)éthényl]-2-oxo-2*H*-pyrane-3-carboxylique, (II). Les angles et les distances intramoléculaires coïncident avec ceux rencontrés habituellement pour ce type de composé.



Dans le cas du composé (I), le cycle benzénique lié directement au cycle  $\alpha$ -pyrone est plan, leurs plans moyens formant un angle dièdre de  $82,4(2)^\circ$ . Le second cycle benzénique forme un angle dièdre de  $11,0(2)^\circ$  avec le plan moyen du cycle  $\alpha$ -pyrone. Il présente un écart significatif du plan moyen de  $-0,024(6)$  Å pour l'atome C(16) et de  $0,021(6)$  Å pour l'atome C(17); C(15) se situant à une distance de  $0,009(6)$  Å du plan moyen. D'autre part, la cohésion cristalline du composé (I) est renforcée, comme dans le cas de l'acide acétique (Berkovitch-Yellin & Leiserowitz, 1984), par une liaison hydrogène entre l'atome d'oxygène du groupement carboxylique accepteur et l'hydrogène du groupement méthyle donneur: C(22)—H(22c)  $\cdots$  O(3<sup>i</sup>), la distance est de  $2,47(6)$  Å avec un angle de  $157(5)^\circ$  [code de symétrie: (i)  $-x, 1-y, -z$ ]. Les molécules de la maille sont ainsi associées en dimères centrosymétriques (Fig. 2).

Dans le cas du composé (II), les deux cycles benzéniques sont plans avec un écart maximum de  $0,010(5)$  Å pour C(8) et C(11). Le cycle benzénique directement lié à l'hétérocycle forme un angle dièdre de  $109,3(1)^\circ$  avec le plan moyen du cycle  $\alpha$ -pyrone, le second cycle benzénique un angle dièdre de  $7,4(2)^\circ$ . La cohésion cristalline du composé (II) est également renforcée par une liaison hydrogène entre le groupement carboxylique accepteur et le groupement  $-\text{CH}_2-$  de l'hétérocycle donneur: C(5)—H(5a)  $\cdots$  O(3<sup>ii</sup>), la distance est de  $2,41(4)$  Å avec un angle de  $169(3)^\circ$  [code de symétrie: (ii)  $x, -\frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ ]. Dans ce cas, deux chaînes se déduisent l'une de l'autre par un centre de symétrie.

Dans les deux cas, l'hétérocycle n'est pas plan, les écarts extrêmes étant de  $0,386(6)$  Å pour C(6) [composé (I)] et de  $-0,387(5)$  Å pour C(6) [composé (II)], de  $-0,250(6)$  Å pour C(5) [composé (I)] et de  $0,270(5)$  Å

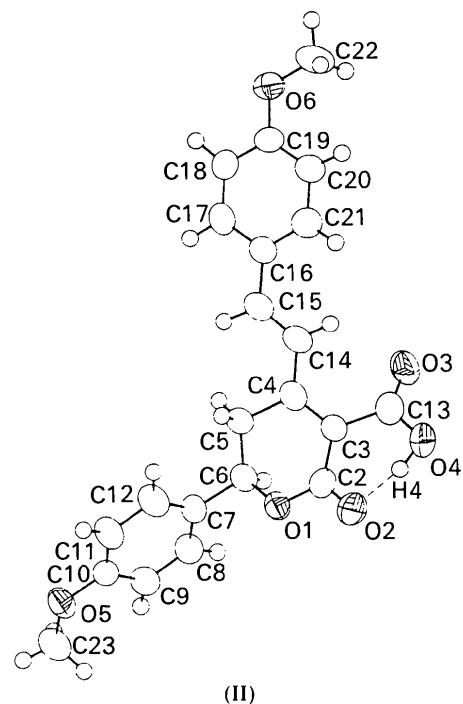
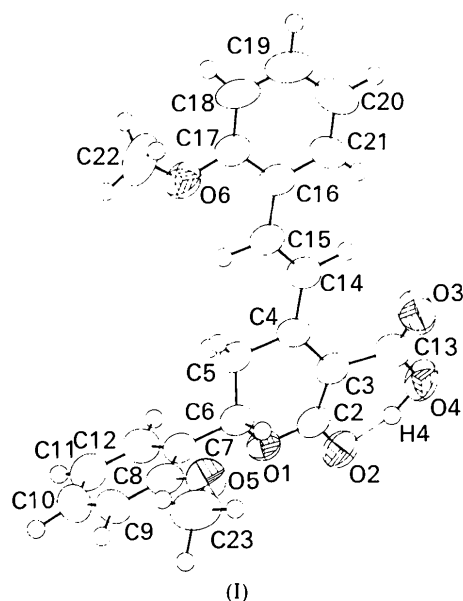


Fig. 1. Désignation des atomes pour les molécules (I) et (II). Les ellipsoïdes correspondent à 50% de probabilité sauf pour les atomes d'hydrogène où les diamètres sont arbitraires.

pour C(5) [composé (II)]. Les molécules possèdent une liaison hydrogène intramoléculaire: O(4)—H(4)  $\cdots$  O(2) avec respectivement  $1,49(5)$  Å et  $161(6)^\circ$  pour (I);  $1,57(4)$  Å et  $152(4)^\circ$  pour (II). La présence des groupements carboxyliques contribue de manière importante à la cohésion cristalline par la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires entre l'oxygène du groupement

carboxylique et un des hydrogènes portés par le groupe-ment méthoxyle C(22) pour le composé (I) et portés par le carbone de l'hétérocycle C(5) pour le composé (II). Dans les deux cas, les molécules de la maille se développent suivant la direction de l'axe *c*.

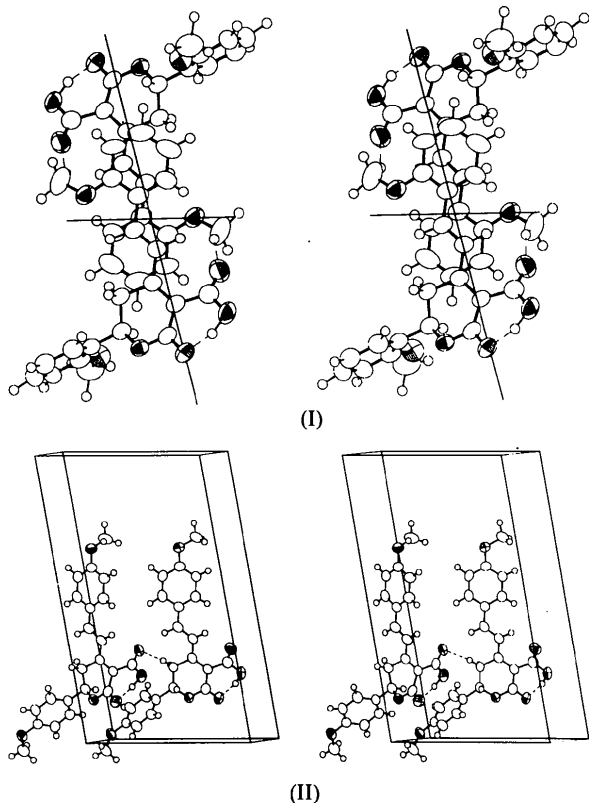


Fig. 2. Représentation stéréoscopique des composés (I) et (II) dans la maille. Vue suivant *b*, *c* étant l'axe horizontal et *a* l'axe vertical. Les liaisons hydrogène sont représentées par des traits interrompus.

## Partie expérimentale

### Composé (I)

#### Données cristallines

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>  
*M<sub>r</sub>* = 380,40  
 Monoclinique  
*P*2<sub>1</sub>/*c*  
*a* = 16,533 (7) Å  
*b* = 7,762 (3) Å  
*c* = 14,844 (6) Å  
 $\beta$  = 103,72 (4)°  
*V* = 1850 (1) Å<sup>3</sup>  
*Z* = 4  
*D<sub>x</sub>* = 1,365 Mg m<sup>-3</sup>

#### Collection des données

Diffraction Philips  
 PW1100

Cu *K*α radiation  
 $\lambda$  = 1,5418 Å  
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions  
 $\theta$  = 11–20°  
 $\mu$  = 0,78 mm<sup>-1</sup>  
*T* = 293 K  
 Prismatique  
 0,04 × 0,29 × 0,20 mm  
 Jaune–citron  
 Source du cristal: cristallisé dans le méthanol

*R*<sub>int</sub> = 0,054  
 $\theta_{\max}$  = 68,15°

Balayage 'flying stepscan'  
 (Logiciel Philips)  
 Pas de correction d'absorption  
 3769 réflexions mesurées  
 3378 réflexions indépendantes  
 1346 réflexions observées  
 [*F* > 5,09 (échelle absolue) (0,060 < sinθ/λ < 0,540 Å<sup>-1</sup>)]

#### Affinement

Affinement basé sur les *F*  
*R* = 0,053  
*wR* = 0,052  
*S* = 2,765  
 1346 réflexions  
 253 paramètres  
 Tous les paramètres des atomes d'hydrogène affinés  
*w* = 1

### Composé (II)

#### Données cristallines

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>  
*M<sub>r</sub>* = 380,40  
 Monoclinique  
*P*2<sub>1</sub>/*c*  
*a* = 20,533 (8) Å  
*b* = 7,683 (3) Å  
*c* = 12,088 (5) Å  
 $\beta$  = 99,57 (4)°  
*V* = 1880 (1) Å<sup>3</sup>  
*Z* = 4  
*D<sub>x</sub>* = 1,344 Mg m<sup>-3</sup>

#### Collection des données

Diffraction Philips  
 PW1100  
 Balayage 'flying stepscan'  
 (Logiciel Philips)  
 Pas de correction d'absorption  
 3483 réflexions mesurées  
 3087 réflexions indépendantes  
 1303 réflexions observées  
 [*F* > 5,48 (échelle absolue) (0,090 < sinθ/λ < 0,540 Å<sup>-1</sup>)]

#### Affinement

Affinement basé sur les *F*  
*R* = 0,041  
*wR* = 0,040  
*S* = 1,849  
 1303 réflexions

*h* = -19 → 19  
*k* = 0 → 9  
*l* = 0 → 17  
 3 réflexions de référence  
 fréquence: 60 min  
 variation d'intensité: <2,4%

( $\Delta/\sigma$ )<sub>max</sub> = 0,091  
 $\Delta\rho_{\max}$  = 0,199 e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\min}$  = -0,186 e Å<sup>-3</sup>  
 Pas de correction d'extinction  
 Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV)

Cu *K*α radiation  
 $\lambda$  = 1,5418 Å  
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions  
 $\theta$  = 11–22°  
 $\mu$  = 0,78 mm<sup>-1</sup>  
*T* = 293 K  
 Prismatique  
 0,07 × 0,55 × 0,12 mm  
 Jaune–orange  
 Source du cristal: cristallisé dans le méthanol

*R*<sub>int</sub> = 0,042  
 $\theta_{\max}$  = 68,15°  
*h* = -24 → 24  
*k* = 0 → 9  
*l* = 0 → 11  
 3 réflexions de référence  
 fréquence: 60 min  
 variation d'intensité: <2,9%

( $\Delta/\sigma$ )<sub>max</sub> = 0,093  
 $\Delta\rho_{\max}$  = 0,111 e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\min}$  = -0,139 e Å<sup>-3</sup>  
 Pas de correction d'extinction

253 paramètres  
Tous les paramètres des  
atomes d'hydrogène  
affinés  
 $w = 1$

Facteurs de diffusion des  
*International Tables for  
X-ray Crystallography*  
(1974, Tome IV)

C(8)—C(7)—C(6) 120,7 (6) C(21)—C(20)—C(19) 118,0 (6)  
C(9)—C(8)—O(5) 124,0 (6) C(20)—C(21)—C(16) 122,5 (7)  
C(9)—C(8)—C(7) 122,3 (6)

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) pour (I)*

	$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$			
	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
O(1)	0,3424 (2)	0,0129 (5)	0,1257 (3)	4,5 (2)
O(2)	0,3471 (3)	-0,1436 (5)	0,0051 (3)	5,7 (2)
O(3)	0,1491 (3)	0,0873 (8)	-0,1662 (3)	8,4 (3)
O(4)	0,2462 (3)	-0,1090 (6)	-0,1492 (3)	6,5 (2)
O(5)	0,3915 (3)	0,4521 (6)	0,2293 (3)	6,6 (2)
O(6)	-0,0401 (3)	0,3939 (6)	0,1564 (3)	6,4 (2)
C(2)	0,3083 (4)	-0,0332 (8)	0,0381 (4)	4,2 (3)
C(3)	0,2299 (4)	0,0384 (7)	-0,0122 (4)	4,2 (3)
C(4)	0,1790 (3)	0,1165 (7)	0,0359 (4)	3,9 (3)
C(5)	0,2143 (4)	0,1460 (8)	0,1381 (4)	4,5 (3)
C(6)	0,3066 (4)	0,1621 (7)	0,1594 (4)	4,5 (3)
C(7)	0,3475 (3)	0,1772 (8)	0,2603 (4)	4,3 (3)
C(8)	0,3921 (4)	0,3265 (8)	0,2956 (5)	4,9 (3)
C(9)	0,4321 (4)	0,3432 (9)	0,3876 (5)	5,4 (3)
C(10)	0,4279 (4)	0,2075 (11)	0,4480 (5)	6,6 (4)
C(11)	0,3824 (5)	0,0574 (10)	0,4139 (5)	6,2 (4)
C(12)	0,3451 (4)	0,0460 (9)	0,3216 (5)	5,5 (3)
C(13)	0,2038 (4)	0,0095 (9)	-0,1151 (5)	5,4 (3)
C(14)	0,0928 (4)	0,1611 (8)	-0,0022 (4)	4,7 (3)
C(15)	0,0456 (4)	0,2484 (8)	0,0448 (4)	4,6 (3)
C(16)	-0,0414 (4)	0,2981 (7)	0,0070 (5)	4,8 (3)
C(17)	-0,0846 (4)	0,3764 (8)	0,0666 (5)	4,8 (3)
C(18)	-0,1667 (4)	0,4270 (9)	0,0366 (6)	6,0 (4)
C(19)	-0,2053 (4)	0,4070 (9)	-0,0545 (7)	6,4 (4)
C(20)	-0,1640 (5)	0,3363 (9)	-0,1181 (5)	6,5 (4)
C(21)	-0,0829 (4)	0,2845 (8)	-0,0856 (5)	5,3 (3)
C(22)	-0,0705 (6)	0,5056 (11)	0,2167 (5)	9,3 (5)
C(23)	0,4368 (5)	0,6074 (10)	0,2576 (6)	8,1 (4)

Tableau 2. *Paramètres géométriques ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) pour (I)*

O(1)—C(2)	1,338 (7)	C(6)—C(7)	1,494 (8)
O(1)—C(6)	1,443 (7)	C(7)—C(12)	1,373 (9)
O(2)—C(2)	1,239 (8)	C(7)—C(8)	1,407 (9)
O(3)—C(13)	1,198 (8)	C(8)—C(9)	1,376 (9)
O(4)—C(13)	1,327 (9)	C(9)—C(10)	1,396 (11)
O(5)—C(8)	1,383 (8)	C(10)—C(11)	1,414 (11)
O(5)—C(23)	1,428 (9)	C(11)—C(12)	1,366 (10)
O(6)—C(17)	1,367 (8)	C(14)—C(15)	1,346 (9)
O(6)—C(22)	1,421 (10)	C(15)—C(16)	1,467 (8)
C(2)—C(3)	1,444 (8)	C(16)—C(21)	1,388 (9)
C(3)—C(4)	1,368 (9)	C(16)—C(17)	1,400 (10)
C(3)—C(13)	1,502 (9)	C(17)—C(18)	1,382 (9)
C(4)—C(14)	1,445 (8)	C(18)—C(19)	1,361 (12)
C(4)—C(5)	1,509 (8)	C(19)—C(20)	1,402 (12)
C(5)—C(6)	1,489 (8)	C(20)—C(21)	1,372 (9)
C(2)—O(1)—C(6)	116,0 (4)	O(5)—C(8)—C(7)	113,7 (5)
C(8)—O(5)—C(23)	118,1 (5)	C(8)—C(9)—C(10)	118,7 (6)
C(17)—O(6)—C(22)	119,1 (5)	C(9)—C(10)—C(11)	119,7 (6)
O(2)—C(2)—O(1)	115,5 (5)	C(12)—C(11)—C(10)	119,2 (7)
O(2)—C(2)—C(3)	123,2 (5)	C(11)—C(12)—C(7)	122,7 (6)
O(1)—C(2)—C(3)	121,3 (6)	O(3)—C(13)—O(4)	119,7 (6)
C(4)—C(3)—C(2)	119,3 (5)	O(3)—C(13)—C(3)	124,1 (7)
C(4)—C(3)—C(13)	122,2 (5)	O(4)—C(13)—C(3)	116,2 (5)
C(2)—C(3)—C(13)	118,3 (6)	C(15)—C(14)—C(4)	123,8 (5)
C(3)—C(4)—C(14)	125,1 (5)	C(14)—C(15)—C(16)	124,7 (5)
C(3)—C(4)—C(5)	116,9 (5)	C(21)—C(16)—C(17)	116,9 (5)
C(14)—C(4)—C(5)	117,9 (5)	C(21)—C(16)—C(15)	124,7 (6)
C(6)—C(5)—C(4)	111,1 (5)	C(17)—C(16)—C(15)	118,2 (6)
O(1)—C(6)—C(5)	110,0 (4)	O(6)—C(17)—C(18)	123,1 (7)
O(1)—C(6)—C(7)	106,6 (4)	O(6)—C(17)—C(16)	115,0 (5)
C(5)—C(6)—C(7)	114,6 (5)	C(18)—C(17)—C(16)	121,9 (6)
C(12)—C(7)—C(8)	117,3 (5)	C(19)—C(18)—C(17)	118,8 (7)
C(12)—C(7)—C(6)	121,9 (5)	C(18)—C(19)—C(20)	121,7 (6)

Tableau 3. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) pour (II)*

	$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$			
	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
O(1)	0,1490 (1)	-0,0157 (4)	0,0873 (3)	4,5 (2)
O(2)	0,1445 (2)	0,1160 (5)	0,2452 (3)	5,6 (2)
O(3)	0,3200 (2)	-0,0812 (5)	0,4042 (3)	6,3 (2)
O(4)	0,2303 (2)	0,0702 (5)	0,4172 (3)	6,5 (2)
O(5)	0,0241 (2)	-0,1386 (5)	-0,4013 (2)	5,3 (2)
O(6)	0,6743 (2)	-0,1519 (5)	0,2127 (3)	5,4 (2)
C(2)	0,1772 (2)	0,0252 (7)	0,1915 (4)	4,4 (2)
C(3)	0,2452 (2)	-0,0304 (6)	0,2341 (4)	3,9 (2)
C(4)	0,2857 (2)	-0,0702 (6)	0,1585 (4)	4,1 (2)
C(5)	0,2540 (2)	-0,0890 (6)	0,0369 (3)	4,2 (2)
C(6)	0,1836 (2)	-0,1430 (6)	0,0261 (4)	4,1 (2)
C(7)	0,1440 (2)	-0,1508 (6)	-0,0905 (4)	4,0 (2)
C(8)	0,0942 (2)	-0,2702 (7)	-0,1146 (4)	4,9 (2)
C(9)	0,0529 (2)	-0,2712 (7)	-0,2173 (4)	4,9 (3)
C(10)	0,0627 (2)	-0,1521 (7)	-0,2978 (4)	4,3 (2)
C(11)	0,1131 (2)	-0,0346 (7)	-0,2770 (4)	5,3 (3)
C(12)	0,1541 (2)	-0,0322 (7)	-0,1721 (4)	5,3 (3)
C(13)	0,2693 (3)	-0,0153 (7)	0,3582 (4)	5,1 (3)
C(14)	0,3565 (2)	-0,0855 (6)	0,1867 (4)	4,5 (2)
C(15)	0,3975 (2)	-0,1283 (6)	0,1158 (4)	4,4 (2)
C(16)	0,4686 (2)	-0,1332 (6)	0,1441 (4)	4,2 (2)
C(17)	0,5069 (2)	-0,1963 (7)	0,0676 (4)	5,0 (2)
C(18)	0,5749 (2)	-0,2038 (7)	0,0924 (4)	5,0 (3)
C(19)	0,6069 (2)	-0,1425 (6)	0,1947 (4)	4,2 (2)
C(20)	0,5707 (2)	-0,0781 (7)	0,2721 (4)	5,2 (3)
C(21)	0,5027 (3)	-0,0727 (7)	0,2466 (4)	5,1 (2)
C(22)	0,7085 (2)	-0,0966 (7)	0,3200 (5)	6,4 (3)
C(23)	-0,0277 (3)	-0,2627 (8)	-0,4300 (4)	6,4 (3)

Tableau 4. *Paramètres géométriques ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) pour (II)*

O(1)—C(2)	1,333 (5)	C(6)—C(7)	1,507 (6)
O(1)—C(6)	1,478 (6)	C(7)—C(8)	1,369 (7)
O(2)—C(2)	1,226 (6)	C(7)—C(12)	1,383 (7)
O(3)—C(13)	1,206 (6)	C(8)—C(9)	1,382 (6)
O(4)—C(13)	1,331 (7)	C(9)—C(10)	1,375 (7)
O(5)—C(10)	1,368 (5)	C(10)—C(11)	1,364 (7)
O(5)—C(23)	1,428 (6)	C(11)—C(12)	1,401 (6)
O(6)—C(19)	1,366 (5)	C(14)—C(15)	1,338 (7)
O(6)—C(22)	1,434 (6)	C(15)—C(16)	1,444 (6)
C(2)—C(3)	1,471 (6)	C(16)—C(17)	1,397 (7)
C(3)—C(4)	1,368 (6)	C(16)—C(21)	1,397 (6)
C(3)—C(13)	1,504 (6)	C(17)—C(18)	1,379 (7)
C(4)—C(14)	1,442 (6)	C(18)—C(19)	1,382 (6)
C(4)—C(5)	1,513 (6)	C(19)—C(20)	1,380 (7)
C(5)—C(6)	1,488 (6)	C(20)—C(21)	1,379 (7)
C(2)—O(1)—C(6)	117,4 (3)	C(11)—C(10)—O(5)	115,1 (4)
C(10)—O(5)—C(23)	117,7 (4)	C(11)—C(10)—C(9)	120,4 (4)
C(19)—O(6)—C(22)	117,4 (4)	O(5)—C(10)—C(9)	124,5 (4)
O(2)—C(2)—O(1)	116,4 (4)	C(10)—C(11)—C(12)	119,9 (5)
O(2)—C(2)—C(3)	123,5 (4)	C(7)—C(12)—C(11)	119,9 (4)
O(1)—C(2)—C(3)	120,0 (4)	O(3)—C(13)—O(4)	120,7 (4)
C(4)—C(3)—C(2)	118,6 (4)	O(3)—C(13)—C(3)	122,8 (5)
C(4)—C(3)—C(13)	123,2 (4)	O(4)—C(13)—C(3)	116,4 (4)
C(2)—C(3)—C(13)	117,5 (4)	C(15)—C(14)—C(4)	125,8 (4)
C(3)—C(4)—C(14)	124,1 (4)	C(14)—C(15)—C(16)	125,0 (4)
C(3)—C(4)—C(5)	117,3 (4)	C(17)—C(16)—C(21)	116,7 (4)
C(14)—C(4)—C(5)	118,5 (4)	C(17)—C(16)—C(15)	120,7 (4)
C(6)—C(5)—C(4)	111,5 (4)	C(21)—C(16)—C(15)	122,6 (4)
O(1)—C(6)—C(5)	108,2 (3)	C(18)—C(17)—C(16)	122,1 (4)
O(1)—C(6)—C(7)	105,3 (3)	C(17)—C(18)—C(19)	119,5 (5)
C(5)—C(6)—C(7)	117,3 (4)	O(6)—C(19)—C(20)	123,8 (4)
C(8)—C(7)—C(12)	119,0 (4)	O(6)—C(19)—C(18)	116,3 (4)
C(8)—C(7)—C(6)	119,6 (4)	C(20)—C(19)—C(18)	120,0 (4)
C(12)—C(7)—C(6)	121,3 (4)	C(21)—C(20)—C(19)	119,9 (4)
C(7)—C(8)—C(9)	121,3 (5)	C(20)—C(21)—C(16)	121,8 (5)
C(10)—C(9)—C(8)	119,5 (4)		

Les structures ont été résolues avec le programme *MULTAN77* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977) mais pour le composé (I), l'affinement était impossible à partir des positions obtenues. C'est pourquoi, le modèle a été translaté le long des axes de la maille en calculant pour chaque position le facteur *R*. La plus faible valeur de *R* trouvée ainsi, correspondait à une translation le long des axes [100] et [001] telle que  $x/a = 0,485$  et  $z/c = 0,450$ , soit des translations respectivement de 8,019 Å et de 6,680 Å par rapport aux positions obtenues avec *MULTAN77*. Affinement des deux structures à l'aide d'une version modifiée de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962). Pour les figures, utilisation du programme *ORTEPII* (Johnson, 1976). Ordinateur: IBM 3090 du CIRCE sous le système d'exploitation AIX/370

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 aux dépôts d'archives de l'UICr (Référence: PA1097). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

## Références

- Berkovitch-Yellin, Z. & Leiserowitz, L. (1984). *Acta Cryst.* **B40**, 159–165.  
 Busing, W. R., Martin, K. O. & Levy, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.  
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.  
 Main, P., Lessinger, L., Woolfson, M. M., Germain, G. & Declercq, J.-P. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.  
 Rebuffat, S., Giraud, M. & Molho, D. (1978). *Bull. Soc. Chim. Fr.* II, pp. 457–460.

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 1318–1320

## 2-Acetyl-1,8-dihydroxy-3,6-dimethylnaphthalene

GERHARD MÜLLER, MARTIN LUTZ  
 AND JOACHIM LACHMANN†

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz,  
 Universitätsstrasse 10, D-78464 Konstanz, Germany

(Received 13 December 1993; accepted 2 February 1994)

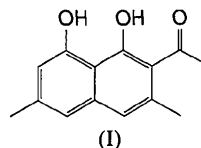
### Abstract

The title compound, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, is essentially planar in the solid state with strictly intramolecular hydrogen bonds resembling those of acetylacetone.

† Present address: Rhône-Poulenc Viscosuisse, CH-6020 Emmenbrücke, Switzerland.

### Comment

2-Acetyl-1,8-dihydroxynaphthalene was found in the bark of the tree *Rhamnus frangula* (buckthorn) by Pailer, Jentzsch, Kump & Fuchs (1958). The molecule and its derivatives are potentially useful ligand systems. After twofold deprotonation they contain three O-atom donor centres arranged similarly to those in  $\beta,\delta$ -triketones. In chelating coordination mode, they should be capable of ligation to two metal ions held in close spatial proximity by a rigid ligand system. Previous work has so far been limited to Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup> (Hynes & Walsh, 1987), Pd<sup>II</sup> and Cu<sup>II</sup> (Hoskins, McKenzie & Robson, 1992; Taguchi, Sagara, Kobayashi & Ueno, 1970). In the course of our investigations of the ligation properties of 2-acetyl-1,8-dihydroxynaphthalenes towards main group metals (Lutz, 1992), we determined the crystal and molecular structure of 2-acetyl-1,8-dihydroxy-3,6-dimethylnaphthalene (I).



The non-H atom skeleton of (I) is essentially planar in the solid state (Fig. 1). The coplanarity of the 2-acetyl residue undoubtedly has its origin in the intramolecular hydrogen bond formed between the acetyl O atom and the adjacent hydroxy group at C1. The other phenolic OH group (at C8) forms the second intramolecular hydrogen bond by acting as a hydrogen-bond donor for the hydroxy O atom at C1. The hydrogen bonds in (I) closely resemble those in acetylacetone (Camerman, Mastropaolo & Camerman, 1983) and its derivatives (Cradwick & Hall, 1971; Williams, 1966; Schlemper, 1982; Cea-Olivares, Rodriguez, Rosales & Toscano, 1987; Schaefer & Wheatley, 1966; Power, Turner & Moore, 1972; Power & Jones, 1971*a,b,c,d*). The crystal structure of (I) is characterized by parallel sheets of

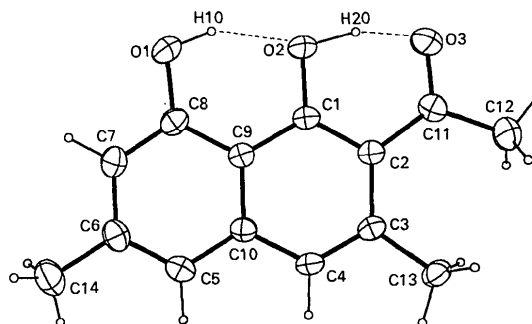


Fig. 1. Molecular structure of (I) and the crystallographic numbering scheme (*ORTEPII*; Johnson, 1976). Displacement ellipsoids are shown at the 50% level. For clarity, H atoms are drawn as spheres of arbitrary size.