

Fig. 1. Environment of a water molecule viewed along c . Interatomic distances are in Å; mean standard deviations are 0.02 Å for C-C and C-N, 0.011 Å for C-Br and 0.009 Å for Cl-O bond lengths. Distances on the figure have not been corrected for thermal motion; corrected values are 1.912 for C(3)-BrA, 1.938 for C(3)-BrB and 1.480 Å for ClB-O(3). Atomic positions correspond to x, y, z for OW, ring A and perchlorate B, and to the symmetry positions $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$ for ring B and $\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ for perchlorate A.

The mean planes of the C atoms in the pyridine rings are described by the equations $0.2789X - 6.5167Y - 11.0063Z = -5.3339$ for ring A and $2.5614X - 5.9938Y - 12.6921Z = -8.1407$ for ring B. The Br atoms are significantly out of the planes of the pyridine rings by 0.157 (1) Å for BrB and 0.032 (1) Å for BrA.

There are two non-equivalent nearly linear (168°) hydrogen bonds between the pyridine rings and the water molecule: $NA \cdots OW = 2.89$ (2) and $NB \cdots OW = 2.80$ (2) Å; it should be noted that another oxygen contact $NA \cdots O(4)A^i = 3.110$ (18) Å, with (i) = $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$, does not correspond to a hydrogen bond

since the angle $NA-H(1)A \cdots O(4)A^i$ is 102° , and $H(1)A \cdots O(4)A^i = 2.87$ Å.

The water achieves its tetrahedral environment with the perchlorate oxygens O(1)A and O(1)B through hydrogen bonding; there is also another contact, $OW \cdots O(3)A = 2.986$ (14) Å. The dihedral angle between the two pyridine rings in the environment of the water molecule is 77.6° .

The perchlorate anions exhibit the expected tetrahedral geometry. However perchlorate B displays a feature often found in ClO_4^- ions: large vibrational thermal motion or orientational disorder. It is of interest that O(1)B, which is involved in hydrogen bonding with the water molecule, has the smallest temperature factor. The three highest residual electron density peaks detected in the final difference Fourier map together with O(1)B form a tetrahedral environment around ClB and show a slight amount of orientational disorder (10%) of perchlorate B around the ClB-O(1)B axis.

The atomic coordinates for the predominant orientation have been refined and are given in Table 1. The second orientation was judged not to be worth subsequent refinement.

References

- BELIN, C. & PICHVAL, R. (1978). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **287**, 435-438.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 71-98, 148-150. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEP II*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 469-472

Structure de l'Acide Dibenzylpyruvique

PAR MICHELLE HAMELIN ET YVES JEANNIN

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, ERA 608, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX, France

(Reçu le 7 février 1979, accepté le 12 octobre 1979)

Abstract. $C_{17}H_{16}O_3$, $M_r = 268.3$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 9.199$ (3), $b = 6.097$ (2), $c = 26.69$ (1) Å, $\beta = 100.20$ (5)°, $Z = 4$, $V = 1479$ Å³, $d_m = 1.12$ (4), $d_x = 1.16$ Mg m⁻³. The structure was refined to $R = 0.047$ with 2185 reflexions measured at room temperature with an automatic diffractometer. The molecules form

centrosymmetric dimers by hydrogen bonding between carboxylic groups.

Introduction. Les α céto-acides $R-CO-COOH$ participent au métabolisme des amino-acides et des glucides. Ceci explique l'intérêt que présentent ces

© 1980 International Union of Crystallography

0567-7408/80/020469-04\$01.00

corps dont la synthèse a suscité de très nombreux travaux.

Anatol & Medète (1971*a,b*) ont décrit une méthode générale basée sur la stabilité des *N-tert*-butylamides α hydroxylés pour les transformer par oxydation en *N-tert*-butyl α céto-amides, composés jusque là non signalés dans la littérature. Ces auteurs ont ainsi effectué la synthèse de nombreuses substances naturelles et de produits nouveaux non biologiques comme l'acide dibenzylpyruvique.

La structure de l'acide pyruvique a été résolue par Harata, Sakabe & Tanaka (1977). Cependant nous avons voulu étudier la structure de l'acide dibenzylpyruvique car il était intéressant de rechercher la disposition des cycles benzéniques et de déterminer leur influence sur la conformation de la chaîne organique.

Etude expérimentale: Les cristaux se présentent sous forme de prismes incolores, plus ou moins allongés. La direction d'allongement fait un angle voisin de 17° avec celle de l'extinction. La densité de $1,12(4) \text{ Mg m}^{-3}$ a été évaluée par pycnométrie à $298 \pm 0,5 \text{ K}$.

Les paramètres définissant la maille cristalline ont été affinés par moindres carrés en considérant 16 réflexions. Les données provenaient d'un diffractomètre automatique CAD Enraf-Nonius, à trois cercles, avec anticathode de cuivre et filtre de nickel.

L'étude structurale fut entreprise avec un cristal de dimensions $0,5 \times 0,25 \times 0,7 \text{ mm}$. Les intensités ont été enregistrées suivant le mode de balayage $\theta/2\theta$ jusqu'à $\theta = 60^\circ$. L'étendue du balayage effectué à la vitesse de $\frac{1}{6}^\circ \text{ s}^{-1}$ correspondait à $(1,15 + 0,4 \text{ tg } \theta)^\circ$.

Deux réflexions de référence furent mesurées toutes les 40 réflexions. Elles permirent d'estimer que les erreurs non statistiques sur les mesures des intensités étaient de l'ordre de 2%. Sur les 2185 réflexions indé-

pendantes enregistrées, 314 ayant des intensités inférieures à $3\sigma(I)$ furent considérées non observées: $\sigma(I) = \{I + I_1 + I_2 + [0,02(I - I_1 - I_2)]^2\}^{1/2}$. Les intensités I_1 et I_2 concernent le fond continu mesuré en position fixe à chacune des extrémités du balayage. Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Aucune correction d'absorption ne fut effectuée: $\mu = 0,67 \text{ mm}^{-1}$.

La structure de l'acide dibenzylpyruvique a été résolue par les méthodes directes en utilisant le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) avec les facteurs de diffusion atomiques des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) sauf pour l'hydrogène (Stewart, Davidson & Simpson, 1965).

Les positions atomiques furent précisées par affinement en prenant d'abord des facteurs de température isotropes puis en introduisant l'anisotropie. R a décliné jusqu'à 0,10 ($R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$). Des séries de différences ont permis de connaître les positions de tous les atomes d'hydrogène. Leurs coordonnées ont été affinées en considérant des facteurs de température isotropes égaux à ceux des atomes de carbone auxquels ils sont liés.

Une pondération fut alors introduite (Cruickshank, 1961). Le facteur R final est égal à 0,047 et le coefficient $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (m - n)$ est 1,01, m étant le nombre d'observations et n le nombre de paramètres variables.*

Les paramètres furent affinés par moindres carrés en inversant la matrice entière avec une version du programme *ORFLS* de Busing, Martin & Levy (1962). Les calculs de distances, d'angles de valence et de plans moyens furent effectués avec les programmes *NRC* (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966).

Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1. Les longueurs des liaisons et les angles de

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes équivalents

	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
C(1)	0,1554 (1)	0,4057 (1)	0,05159 (6)	3,7 (1)
C(2)	0,2746 (2)	0,3350 (3)	0,09646 (6)	4,3 (1)
C(3)	0,4041 (2)	0,4869 (3)	0,11145 (6)	3,7 (1)
C(4)	0,4675 (2)	0,4690 (3)	0,16841 (6)	3,8 (1)
C(5)	0,5182 (2)	0,4227 (3)	0,07794 (7)	4,5 (1)
C(6)	0,3595 (1)	0,5331 (3)	0,20217 (6)	3,4 (1)
C(7)	0,3203 (2)	0,3860 (3)	0,23668 (7)	4,7 (1)
C(8)	0,2208 (2)	0,4419 (4)	0,26804 (8)	5,9 (1)
C(9)	0,1587 (2)	0,6461 (4)	0,26520 (9)	5,8 (1)
C(10)	0,1966 (2)	0,7953 (4)	0,23128 (9)	5,6 (1)
C(11)	0,2973 (2)	0,7407 (3)	0,20013 (7)	4,5 (1)
C(12)	0,6520 (2)	0,5687 (3)	0,08464 (6)	4,0 (1)
C(13)	0,6459 (2)	0,7733 (3)	0,06097 (8)	5,3 (1)
C(14)	0,7723 (3)	0,9043 (4)	0,06701 (1)	6,5 (1)
C(15)	0,9015 (3)	0,8353 (5)	0,09661 (1)	6,8 (2)
C(16)	0,9076 (2)	0,6355 (5)	0,12013 (9)	4,8 (1)
C(17)	0,7839 (2)	0,5019 (4)	0,11408 (7)	6,09 (8)
O(1)	0,2607 (2)	0,1621 (3)	0,11619 (7)	8,05 (8)
O(2)	0,0506 (1)	0,2663 (2)	0,03966 (5)	5,26 (6)
O(3)	0,1651 (1)	0,5823 (2)	0,03094 (5)	4,84 (5)

* Les listes des facteurs de structure, des coefficients d'agitation thermique anisotropes, et des coordonnées expérimentales des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34792: 13 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.

Tableau 2. Longueurs des liaisons (Å)

C(1)—O(2)	1,282 (2)	C(8)—C(9)	1,365 (3)
C(1)—O(3)	1,219 (2)	C(9)—C(10)	1,371 (3)
C(2)—O(1)	1,194 (3)	C(10)—C(11)	1,390 (3)
C(1)—C(2)	1,535 (2)	C(11)—C(6)	1,385 (3)
C(2)—C(3)	1,506 (2)	C(12)—C(13)	1,394 (3)
C(3)—C(4)	1,533 (2)	C(13)—C(14)	1,396 (4)
C(3)—C(5)	1,545 (2)	C(14)—C(15)	1,371 (4)
C(4)—C(6)	1,506 (2)	C(15)—C(16)	1,366 (4)
C(5)—C(12)	1,504 (3)	C(16)—C(17)	1,384 (3)
C(6)—C(7)	1,377 (2)	C(17)—C(12)	1,385 (3)
C(7)—C(8)	1,388 (3)		

Tableau 3. Angles de valence (°)

O(2)—C(1)—O(3)	125,7 (2)	C(7)—C(8)—C(9)	120,2 (2)
O(2)—C(1)—C(2)	114,2 (1)	C(8)—C(9)—C(10)	119,2 (2)
O(3)—C(1)—C(2)	120,1 (1)	C(9)—C(10)—C(11)	120,7 (2)
C(1)—C(2)—O(1)	118,3 (2)	C(10)—C(11)—C(6)	120,6 (2)
C(1)—C(2)—C(3)	117,2 (1)	C(11)—C(6)—C(4)	121,7 (2)
O(1)—C(2)—C(3)	124,5 (2)	C(5)—C(12)—C(13)	120,5 (2)
C(2)—C(3)—C(4)	111,3 (2)	C(12)—C(13)—C(14)	119,5 (2)
C(2)—C(3)—C(5)	106,1 (1)	C(13)—C(14)—C(15)	120,7 (2)
C(4)—C(3)—C(5)	112,2 (1)	C(14)—C(15)—C(16)	119,9 (3)
C(3)—C(4)—C(6)	113,5 (2)	C(15)—C(16)—C(17)	120,3 (2)
C(3)—C(5)—C(12)	114,0 (1)	C(16)—C(17)—C(12)	120,8 (2)
C(4)—C(6)—C(7)	120,6 (1)	C(17)—C(12)—C(13)	118,7 (2)
C(6)—C(7)—C(8)	121,5 (2)	C(17)—C(12)—C(5)	120,7 (1)

Tableau 4. Angles de torsion (°) (écarts-type <0,6°)

O(2)C(1)C(2)O(3)	-179,3	C(1)C(2)C(3)C(4)	150,5
O(2)C(1)C(2)O(1)	-0,2	C(1)C(2)C(3)C(5)	-87,1
O(3)C(1)C(2)C(3)	-2,8		

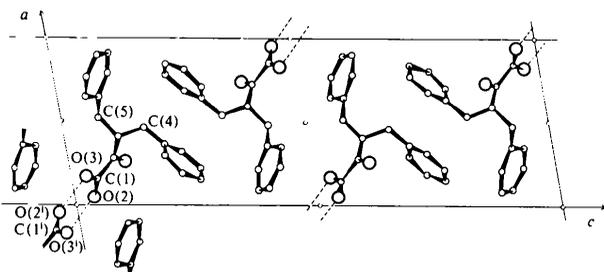
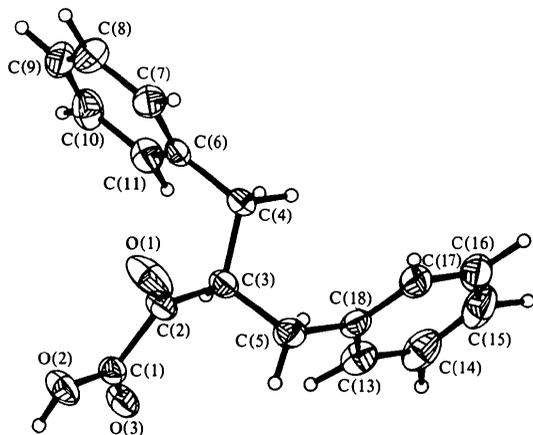
Fig. 1. Projection de la molécule sur le plan xOz , montrant la dimérisation par ponts hydrogène.

Fig. 2. Ellipsoïdes de vibration thermique à 50% de probabilité. On notera l'importante vibration de l'oxygène de la fonction cétone. Dessin effectué suivant ORTEP (Johnson, 1965).

valence sont respectivement indiqués dans les Tableaux 2 et 3. La Fig. 1 montre la projection de la structure sur le plan xOz et la Fig. 2 représente les ellipsoïdes de vibration thermique des atomes de la molécule. Le Tableau 4 donne les principaux angles de torsion.

Discussion. Deux molécules d'acide dibenzylpyruvique se déduisent l'une de l'autre par un centre d'inversion situé à $0, \frac{1}{2}, 0$ (Fig. 1). Les liaisons hydrogène de leurs groupements carboxyliques les relient formant ainsi des dimères (Fig. 1).

Les groupements carboxyliques ont fait l'objet d'une mise au point approfondie par Leiserowitz (1976). En s'y référant nous constatons que la différence observée entre les longueurs des deux liaisons C—O de la fonction acide (1,219 et 1,282 Å) est en accord avec l'angle de valence O(2)—C(1)—O(3) de 126°. Ces valeurs impliquent un hydrogène acide non désordonné comme le confirme une série différence. La distance O(2)—H est de 0,85 Å.

Cette situation est analogue à celle de l'acide pyruvique. Par contre, dans les amino-acides correspondant aux céto-acides tels que la DL-valine, la DL-leucine, un état de résonance se manifeste car, en fait, ces substances cristallisent sous forme de zwitterions (Mallikarjunan & Thyagaraja Rao, 1969; Di Blasio, Pedone & Sirigu, 1975).

En ce qui concerne les cycles benzéniques, il existe dans chacun d'eux, à l'opposé du carbone les reliant à la chaîne moléculaire, une liaison nettement plus courte que la valeur moyenne habituelle: C(8)—C(9) = 1,365 Å et C(15)—C(16) = 1,366 Å. Une telle observation a déjà été faite par Cotrait & Barrans (1974) dans une

Tableau 5. Plans moyens et distances (Å) des atomes à ces plans

Les équations des plans moyens, de la forme $lx + my + nz - p = 0$, sont établies par rapport à un système d'axes orthogonaux (x le long de a , y dans le plan ab , z le long de c^*). Les coordonnées x, y, z des atomes et les distances des atomes à ces plans sont exprimées en Å.

- (1) Plans moyens des deux groupements carboxyliques (centre d'inversion: $0, \frac{1}{2}, 0$)

$$0,5782x - 0,4122y - 0,7041z + 1,255 = 0$$

$$C(1) -0,031 (2); O(2) 0,014 (1); O(3) 0,015 (4)$$

- (2) Plan relatif à la chaîne carbonée: C(1)C(2)C(3)

$$0,6129x - 0,4730y - 0,6329z + 1,2994 = 0$$

$$O(1) 0,034 (2); O(2) 0,043 (1); O(3) -0,051 (1);$$

$$C(4) -0,703 (2); C(5) 1,482 (2)$$

- (3) Plan moyen relatif au cycle benzénique A:

$$C(6)C(7)C(8)C(9)C(10)C(11)$$

$$0,6406x - 0,3235y - 0,6964z + 6,2597 = 0$$

$$C(6) 0,005 (2); C(7) -0,002 (2); C(8) -0,004 (2);$$

$$C(9) 0,003 (2); C(10) 0,004 (2); C(11) -0,007 (2);$$

$$C(4) 0,009 (2)$$

- (4) Plan moyen relatif au cycle benzénique B:

$$C(12)C(13)C(14)C(15)C(16)C(17)$$

$$0,4194x - 0,4233y - 0,8031z + 0,9040 = 0$$

$$C(12) 0,005 (2); C(13) -0,004 (2); C(14) 0,006 (3);$$

$$C(15) -0,003 (3); C(16) 0,004 (2); C(17) -0,003 (2);$$

$$C(5) 0,015 (2)$$

étude de deux dipeptides aromatiques (1,365 et 1,361 Å).

Les groupements carboxyliques, qui s'associent en formant des dimères, C(1)O(2)O(3) et C(1')O(2')O(3') ne sont pas rigoureusement coplanaires. Ils sont situés dans des plans parallèles distants de 0,24 Å. Il est intéressant de remarquer que ce résultat recoupe les observations de Jeffrey & Sax (1963), qui ont noté des écarts analogues variant entre 0,011 et 0,549 Å suivant les cas.

Si nous considérons le plan moyen relatif à ces deux groupements COO, l'oxygène de la fonction carbonyle en est distant de 0,015 Å, alors que les écarts-type sont inférieurs à 0,002 Å (Tableau 5). Donohue (1968) indique pour cet oxygène de la fonction carbonyle des écarts allant de 0,011 à 0,039 Å, invoquant des considérations d'ordre géométrique pour expliquer une planéité imparfaite.

Les deux cycles benzéniques *A* et *B* sont plans, dans la limite des erreurs expérimentales. Ces deux cycles font entre eux un angle dièdre de 64°.

Le cycle *B* est le moins incliné sur l'ensemble de la chaîne carbonée C(1)C(2)C(3) et du groupement carboxylique, l'angle dièdre correspondant est voisin de 15°.

Une forte cohésion cristalline s'établit entre deux molécules d'acide dibenzylpyruvique par liaisons hydrogène entre les groupements carboxyliques. En effet, la distance entre les atomes d'oxygène liés par l'hydrogène est 2,649 Å.

Le groupement O-H se place en position *syn*. L'angle C(2)-C(1)-O(2) (114°) est plus petit que l'angle C(2)-C(1)-O(3) (120°). Ce résultat est en accord avec les remarques de Donohue (1968) qui permettent de distinguer les groupements hydroxyle et carbonyle.

L'acide dibenzylpyruvique cristallise, comme l'acide pyruvique, en formant des dimères par liaisons hydro-

gène au niveau des groupements carboxyliques. La chaîne C_β-C_α-C=O adopte la conformation *syn*.

Les auteurs remercient M le Professeur Anatol de leur avoir suggéré cette étude et procuré les cristaux.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. *World List of Crystallographic Computer Programs*, p. 52. Uirecht: Oosthoek.
- ANATOL, J. & MEDÈTE, A. (1971a). *C. R. Acad. Sci.* **272**, 1157-1160.
- ANATOL, J. & MEDÈTE, A. (1971b). *Synthesis*, pp. 538-539.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COTRAIT, M. & BARRANS, Y. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1018-1024.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 45. Oxford: Pergamon Press.
- DI BLASIO, B., PEDONE, C. & SIRIGU, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 601-602.
- DONOHUE, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1558-1560.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
- HARATA, H., SAKABE, N. & TANAKA, J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 210-212.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Tome III, pp. 202-207. Birmingham: Kynoch Press.
- JEFFREY, G. A. & SAX, M. (1962). *Acta Cryst.* **16**, 430.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LEISEROWITZ, L. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 775-802.
- MALLIKARJUNAN, M. & THYAGARAJA RAO, S. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 296-303.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 472-474

Hexamethyl-2,3;5,6-diepoxybicyclo[2.2.0]hexane

BY A. DUNAND AND R. Gerdil*

Département de Chimie Organique et Laboratoire de Radiocristallographie, Université de Genève, 30 quai Ernest Ansermet, 1211 Genève, Switzerland

(Received 4 September 1979; accepted 10 October 1979)

Abstract. C₁₂H₁₈O₂, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 7.464 (5), *b* = 13.853 (8), *c* = 12.317 (9) Å, β = 114.58 (5)°, *Z* = 4, *D_m* = 1.097, *D_x* = 1.118 Mg m⁻³. Final *R* = 0.06. Both epoxy groups are in *exo* positions and the

bicyclo[2.2.0]hexane nucleus is characterized by a lengthening of the central C-C bond to 1.632 (8) Å.

Introduction. Prismatic crystals were kindly provided by Dr U. Burger (Department of Organic Chemistry, University of Geneva). A crystal 0.16 × 0.16 × 0.20

* To whom correspondence should be addressed.