

The authors are indebted to Dr Langlois from Delalande Research Centre (Rueil-Malmaison, France) for supplying the sample. SC thanks the Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (IRSIA, Belgium) for a research fellowship.

References

COLLIN, S., DURANT, F. & EVRARD, G. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 199–201.

COLLIN, S., EVRARD, G. & DURANT, F. (1986). *J. Cryst. Spectrosc. Res.* **16**, 255–269.
 DURANT, F., DE BEYS, V., COLLIN, S. & EVRARD, G. (1986). *Bull. Soc. Chim. Fr.* No. 4, pp. 497–503.
 DURANT, F., RENARD, P., DE BEYS, V. & EVRARD, G. (1984). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **93**, 923–924.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 SMITH-VERDIER, P., FLORENCIO, F. & GARCÍA-BLANCO, S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3381–3385.
 STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C. W., AMMON, H. L., HECK, H. L. & FLACK, H. (1976). The *XRAY76* system. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 699–701

(Pyrazinyl-2 méthyl)-2 Benzonitrile

PAR N. RODIER

Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

C. MARTIN

Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

ET J.-M. VIERFOND

Laboratoire de Chimie organique, UFR de Médecine et de Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes, 86034 Poitiers CEDEX, France

(Reçu le 9 juin 1986, accepté le 27 octobre 1986)

Abstract. $C_{12}H_9N_3$, $M_r = 195.2$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 5.9045$ (8), $b = 6.896$ (1), $c = 25.197$ (5) Å, $\beta = 98.61$ (1)°, $V = 1014.4$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.278$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 0.074$ mm⁻¹, $F(000) = 408$, $T = 294$ (1) K, final $R = 0.033$ for 984 independent reflections. The bond distances and angles agree with previously published values. The structure can be regarded as constituted of layers of molecules which spread out along the (100) planes. Its cohesion is due to van der Waals interactions.

Introduction. Le composé étudié est issu de l'action de la méthylpyrazine métallée sur l'*o*-chlorobenzonitrile. Les méthodes spectrographiques habituelles (masse, IR, RMN de ¹H et de ¹³C) n'ont pas permis de connaître la position occupée par la fonction nitrile sur le noyau benzénique. Selon les schémas réactionnels envisagés (SNAr ou cinésubstitution), celle-ci peut se situer en position *ortho* ou en position *méta*. L'étude cristallographique a donc eu pour objectif de résoudre ce problème. Elle a eu aussi pour perspective de

permettre l'utilisation de ce composé comme réactif dans d'autres synthèses. Des cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution dans le toluène.

Partie expérimentale. Cristal parallélépipédique: $0,06 \times 0,25 \times 0,32$ mm. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal avec 25 réflexions telles que $4,92 \leq \theta \leq 17,45^\circ$. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. $0,039 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0,572$ Å⁻¹; $0 \leq h \leq 6$, $0 \leq k \leq 7$, $-28 \leq l \leq 28$. Réflexions de contrôle: $0\bar{2}4$, $1\bar{1}\bar{8}$ et 024 . $\sigma(I)/I$ moyen (contrôle): 0,0034. 1588 réflexions indépendantes mesurées. 604 réflexions inobservées [$I \leq 2\sigma(I)$]. Méthodes directes, programme *MULTAN11/82* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982). H: coordonnées calculées. Affinement sur F . Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Paramètres affinés: x, y, z de tous les atomes et β_j de N et de C. $R = 0,033$, $wR = 0,037$, $w = 1/\sigma^2(F)$, $S = 1,17$, $g(\text{coefficient d'extinction secondaire isotrope}) = 1,5(2) \times 10^{-6}$. $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,00$. $|\Delta\rho|_{\max} = 0,11(3)$ e Å⁻³. Programmes de calcul du système *SDP*

(Frenz, 1982). Angle des plans des cycles: *BEST-PLANE PROGRAM* (Ito & Sugawara, 1983). Dessin de la molécule (Fig. 1): programme *ORTEP* (Johnson, 1965). Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotropes équivalents sont donnés dans le Tableau 1, les distances interatomiques et les angles des liaisons dans le Tableau 2.*

Discussion. Les cycles pyrazinyle (cycle *A*) et phényle (cycle *B*) sont plans. Les distances de leurs atomes aux plans moyens correspondants [plans *P(A)* ou *P(B)*] ne dépassent pas 0,006 (2) Å. Le paramètre χ^2 vaut 21 dans le premier cas et 11 dans le second. C(7) est à 0,028 (2) Å de *P(A)* et à 0,021 (2) Å de *P(B)*. C(14) et N(15) sont situés en dehors de *P(B)*; C(14) en est distant de 0,055 (2) Å et C(15) de 0,124 (2) Å. L'angle dièdre *P(A)P(B)* mesure 76,3 (2)°.

Dans le cycle *A*, les longueurs moyennes des distances C–N [1,330 (1)] et C–C [1,374 (9) Å] entre deux atomes voisins sont comparables à celles de leurs homologues respectives dans les cycles pyrazinyle de la diphenyl-2,3 pyrazine (1,336 et 1,388 Å) (Kitano, Ashida, Ohta, Watanabe & Akita, 1983) et du diphenyl-2,5 dipyrazinyl-3,4 pyrrole [1,326 (6) et 1,365 (7) Å] (Viossat, Rodier, Lehuédé & Vierfond, 1986). Les valeurs des angles C–N–C [moyenne: 115,7 (4)] et C–C–N [moyenne: 122,1 (4)°] traduisent l'allongement du cycle *A* dans la direction N(9)–N(12). Les mêmes angles valent 117,5 et 121,2° dans le cycle pyrazinyle de la diphenyl-2,3 pyrazine, 115,8 (4) et 122,1 (4)° dans celui du diphenyl-2,5 dipyrazinyl-3,4 pyrrole.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43525: 12 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.

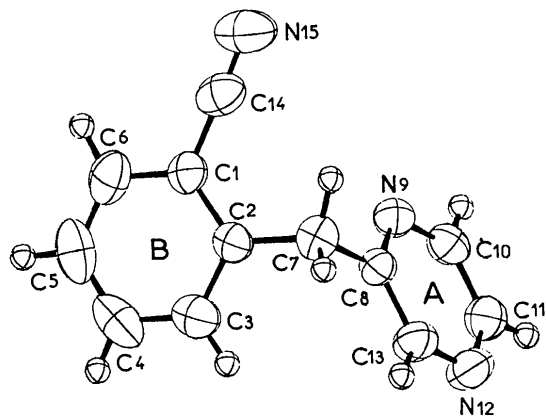


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule et numéros attribués aux atomes.

Les distances C–C entre deux atomes contigus du cycle *B* vont de 1,364 (3) à 1,392 (3) Å [moyenne: 1,381 (5) Å]. La 'fermeture' de l'angle de sommet C(2) [117,0 (2)°] et les 'ouvertures' des angles de sommet C(1) et C(3) [121,5 (2)°] indiquent aussi un léger allongement du cycle *B* dans la direction C(2)–C(5).

Les deux liaisons Csp^2-Csp^3 C(6)–C(7) et C(7)–C(8) ont des longueurs normales. Il en est de même pour la liaison 'simple' Csp^2-Csp C(1)–C(14)

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température isotropes équivalents et écarts-type

$$B_{eq} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}abc\cos\gamma + \beta_{13}accos\beta + \beta_{23}bccos\alpha).$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
C(1)	1,1336 (3)	0,3328 (3)	0,17295 (7)	3,75 (4)
C(2)	0,9213 (3)	0,3238 (3)	0,14047 (7)	3,44 (4)
C(3)	0,7765 (4)	0,4813 (3)	0,14199 (8)	4,85 (5)
C(4)	0,8395 (4)	0,6395 (3)	0,17439 (9)	5,98 (6)
C(5)	1,0507 (4)	0,6452 (4)	0,20565 (8)	6,08 (6)
C(6)	1,1980 (4)	0,4929 (4)	0,20530 (8)	5,20 (6)
C(7)	0,8512 (3)	0,1523 (3)	0,10447 (8)	4,09 (4)
C(8)	0,8336 (3)	0,2044 (3)	0,04575 (7)	3,28 (4)
N(9)	1,0284 (2)	0,2277 (2)	0,02582 (6)	3,73 (3)
C(10)	1,0074 (3)	0,2706 (3)	-0,02613 (7)	3,96 (4)
C(11)	0,7994 (3)	0,2900 (3)	-0,05763 (7)	4,42 (5)
N(12)	0,6035 (3)	0,2695 (3)	-0,03837 (6)	5,20 (4)
C(13)	0,6239 (3)	0,2266 (3)	0,01363 (8)	4,51 (5)
C(14)	1,2875 (3)	0,1713 (3)	0,17471 (8)	4,80 (5)
N(15)	1,4121 (3)	0,0421 (3)	0,17763 (8)	6,95 (5)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å), angles des liaisons (°) et écarts-type

C(1)–C(2)	1,392 (2)	C(7)–C(8)	1,511 (3)
C(1)–C(6)	1,392 (3)	C(8)–N(9)	1,331 (2)
C(1)–C(14)	1,434 (3)	C(8)–C(13)	1,383 (2)
C(2)–C(3)	1,387 (3)	N(9)–C(10)	1,330 (2)
C(2)–C(7)	1,510 (3)	C(10)–C(11)	1,365 (3)
C(3)–C(4)	1,380 (3)	C(11)–N(12)	1,327 (3)
C(4)–C(5)	1,372 (3)	N(12)–C(13)	1,331 (3)
C(5)–C(6)	1,364 (3)	C(14)–N(15)	1,150 (3)
C(2)–C(1)–C(6)	121,5 (2)	C(2)–C(7)–C(8)	112,0 (2)
C(2)–C(1)–C(14)	119,6 (2)	C(7)–C(8)–N(9)	117,5 (2)
C(6)–C(1)–C(14)	118,8 (2)	C(7)–C(8)–C(13)	121,6 (2)
C(1)–C(2)–C(3)	117,0 (2)	N(9)–C(8)–C(13)	120,9 (2)
C(1)–C(2)–C(7)	122,0 (2)	C(8)–N(9)–C(10)	116,1 (1)
C(3)–C(2)–C(7)	121,0 (2)	N(9)–C(10)–C(11)	122,5 (2)
C(2)–C(3)–C(4)	121,5 (2)	C(10)–C(11)–N(12)	122,3 (2)
C(3)–C(4)–C(5)	120,2 (2)	C(11)–N(12)–C(13)	115,3 (2)
C(4)–C(5)–C(6)	120,0 (2)	C(8)–C(13)–N(12)	122,8 (2)
C(1)–C(6)–C(5)	119,7 (2)	C(1)–C(14)–N(15)	178,1 (2)

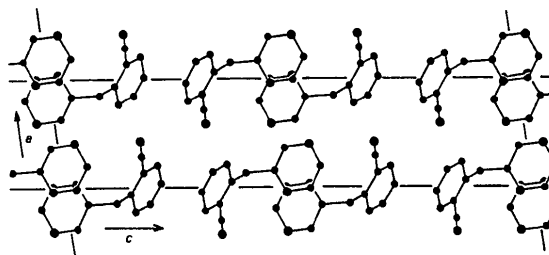


Fig. 2. Représentation de la structure vue parallèlement à l'axe [010].

[1,434 (3) Å] et pour la liaison nitrile C(14)–N(15) [1,150 (3) Å]. Les homologues des deux dernières mesurent respectivement 1,43 et 1,15 Å dans le cyano-9 anthracène (Wyckoff, 1971), 1,44 et 1,14 Å dans le tétracyano-7,7,8,8 quinodiméthane (Wyckoff, 1969). L'angle C(1)–C(14)–N(15) est égal à 178,1 (2)°.

Si l'on admet pour rayons de van der Waals des atomes de carbone et d'azote, les valeurs suivantes (Bondi, 1964): $r(\text{C aliphatique}) = 1,70$, $r(\text{C aromatique}) = 1,77$, $r(\text{N pyrazinylique}) = 1,55$ et $r(\text{N nitrilique}) = 1,60$ Å, on constate que les trois distances interatomiques intermoléculaires les plus courtes diffèrent de moins de 0,200 Å de la somme des rayons des atomes concernés. Il s'agit de C(13)–C(13ⁱ) [3,475 (3) Å] [(i): 1–x, –y, –z], de C(10)–C(13ⁱⁱ) [3,641 (3) Å] [(ii): 1+x, y, z] et de C(7)–N(15ⁱⁱⁱ) [3,482 (3) Å] [(iii): –1+x, y, z].

La Fig. 2 montre que la structure peut être considérée comme formée de couches de molécules dont les positions moyennes sont les plans (100). Sa cohésion est due aux interactions de van der Waals.

Références

- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
 FRENZ, B. A. (1982). *Structure Determination Package*. College Station, Texas, et Enraf–Nonius, Delft.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 ITO, T. & SUGAWARA, Y. (1983). *BEST-PLANE PROGRAM*, 3^e version (BP7C). Institute of Physical and Chemical Research, Wako-Shi, Japon.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KITANO, Y., ASHIDA, T., OHTA, A., WATANABE, T. & AKITA, Y. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 136–139.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN11/82. 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.
 VIOSSAT, B., RODIER, N., LEHUÉDÉ, J. & VIERFOND, J.-M. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 227–230.
 WYCKOFF, R. W. G. (1969). *Crystal Structures*. Vol. 6, partie 1, 2^e édition, pp. 138–140. New York: Wiley–Interscience.
 WYCKOFF, R. W. G. (1971). *Crystal Structures*. Vol. 6, partie 2, 2^e édition, pp. 473–476. New York: Wiley–Interscience.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 701–705

Structures of an Ozonide, a Spirocyclic Acetal and a Hydroperoxide Derived from Cyclopenteno-1,2,4-trioxanes

BY G. BERNARDINELLI

Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, Université de Genève, 24 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4, Switzerland

AND C. W. JEFFORD, J. BOUKOUVALAS, D. JAGGI AND S. KOHMOTO

Département de Chimie Organique, Université de Genève, 30 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4, Switzerland

(Received 2 July 1986; accepted 19 November 1986)

Abstract. Ozonide (II): 3,4a β ,5,7,8,8a-hexahydro-3,3-dimethyl-7 β ,8a β -diphenyl-5 α ,7 α -epidioxypyranol[3,4-*e*]-[1,2,4]trioxine, C₂₀H₂₀O₆, m.p. 406–408 K, $M_r = 356.4$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 5.634(1)$, $b = 10.079(3)$, $c = 16.785(3)$ Å, $\alpha = 104.48(4)$, $\beta = 93.48(3)$, $\gamma = 103.93(1)^\circ$, $V = 888.3(4)$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.33$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 0.092$ mm⁻¹, $F(000) = 376$, room temperature, $R = 0.069$ for 1022 observed reflections [$|F_o| \geq 3\sigma(F_o)$ and $|F_o| \geq 4.0$]. Spirocyclic acetal (III): 3,4a β ,5,7,8,8a-hexahydro-3,3-dimethyl-7 α -phenyl-7,8a-(epoxy-*o*-benzeno)pyranol[3,4-*e*]-[1,2,4]trioxin-5 α -ol, C₂₀H₂₀O₆, m.p. 408–416 K, $M_r = 356.4$, monoclinic, $C2/c$, $a = 30.962(4)$, $b = 6.126(1)$, $c = 18.862(3)$ Å, $\beta = 104.52(1)^\circ$, $V = 3463.3(9)$ Å³, $Z = 8$, $D_x =$

1.37 Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 0.094$ mm⁻¹, $F(000) = 1504$, room temperature, $R = 0.066$ for 1163 observed reflections [$|F_o| \geq 3\sigma(F_o)$ and $|F_o| \geq 8.0$]. Hydroperoxide (V): *cis*-3,4a,5,7a-tetrahydro-6,7a-diphenylcyclopenta[1,2-*e*]-[1,2,4]trioxin-5 β -yl hydroperoxide, C₁₈H₁₆O₅, m.p. 401–403 K, $M_r = 312.3$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 8.9185(12)$, $b = 22.595(3)$, $c = 8.0069(12)$ Å, $\beta = 111.01(2)^\circ$, $V = 1506.2(4)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.38$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 0.094$ mm⁻¹, $F(000) = 656$, room temperature, $R = 0.038$ for 1047 observed reflections [$|F_o| \geq 3\sigma(F_o)$ and $|F_o| \geq 7.0$]. All three molecules possess 1,2,4-trioxane rings which adopt chair conformations and are *cis* fused to the adjacent ring. Hydrogen bonds occur in the molecular packing of