

Dicarbonitrileméthylène-2 Diméthyl-8,9 Oxo-5 Bicyclo[4.4.0]décène-8-cis

PAR BERNARD BONNAUD ET ROBERT LEYSSENS

Département de Physique, Université d'Abidjan, 04 BP 322, Abidjan 04, Côte d'Ivoire

ROBERT VIANI

Département de Physique, Faculté des Sciences, Parc Valrose, 06034 Nice CEDEX, France

ET JEAN-PIERRE AYCARD ET MAURICE MONNIER

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université de Provence, 13397 Marseille CEDEX 13, France

(Reçu le 10 février 1987, accepté le 29 juin 1987)

Abstract. *cis*-8,9-Dimethyl-5-oxobicyclo[4.4.0]dec-8-en-2-ylidenemethylenedicarbonitrile, $C_{15}H_{16}N_2O$, $M_r = 240.30$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 9.090$ (6), $b = 6.814$ (4), $c = 21.986$ (8) Å, $\beta = 107.02$ (5)°, $V = 1302$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.20$ (2), $D_x = 1.226$ Mg m⁻³, $Cu K\alpha$, $\lambda = 1.5418$ Å, $\mu = 4.4$ mm⁻¹, $F(000) = 512$, $T = 298$ K, final $R = 0.043$ for 1809 reflections. The structure shows a *cis* junction of the cyclohexane chair and cyclohexene half-chair moieties. The molecules are stacked antiparallel to minimize the dipolar interactions.

Partie expérimentale. Cette étude a été entreprise pour identifier et déterminer la conformation de ce sous produit de réaction, obtenu lors de l'addition du malononitrile $[CH_2(CN)_2]$ sur la diméthyl-8,9 bicyclo[4.4.0]décène-8 dione-2,5 en milieu tamponné (CH_3COOH/CH_3COONH_4).

Cristal parallélipédique $0,35 \times 0,25 \times 0,15$ mm, D_m mesurée par flottation, diffractomètre Nonius CAD-4, balayage $\theta-2\theta$, $\theta \leq 24,5^\circ$, paramètres de la maille obtenus à partir de 20 réflexions avec $14 < \theta < 46^\circ$; pas de correction d'absorption. Valeur maximale de $(\sin\theta)/\lambda = 0,58$ Å⁻¹, $h-10-10$, $k-0-7$, $l-0-24$, référence 427 mesurée toutes les 60 réflexions, pas de variation significative. 2214 réflexions indépendantes mesurées, 1809 observées [$I > 2,5\sigma(I)$]. Structure déter-

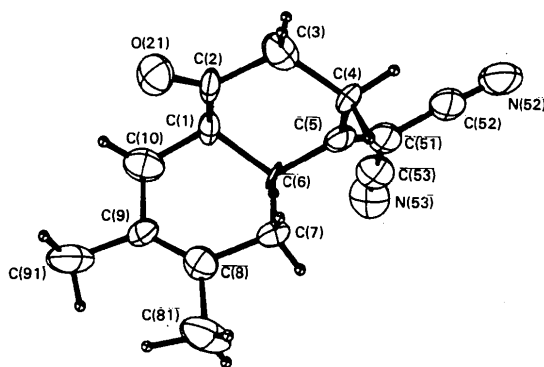


Fig. 1. Vue de la molécule avec la numérotation des atomes.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents
$$B_{eq} = 8\pi^2/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
C(1)	7181 (2)	5386 (3)	6335 (1)	2,99
C(2)	6826 (2)	4767 (3)	5646 (1)	3,20
O(21)	6117 (2)	3273 (2)	5446 (1)	4,29
C(3)	7518 (3)	6001 (4)	5232 (1)	3,82
C(4)	7424 (3)	8225 (4)	5330 (1)	3,64
C(5)	7792 (2)	8734 (3)	6020 (1)	3,02
C(51)	8843 (2)	10107 (3)	6295 (1)	3,16
C(52)	9636 (2)	11233 (3)	5937 (1)	3,91
N(52)	10260 (3)	12161 (4)	5659 (1)	5,80
C(53)	9210 (2)	10608 (3)	6959 (1)	3,67
N(53)	9514 (2)	11049 (4)	7483 (1)	5,37
C(6)	6920 (2)	7610 (3)	6390 (1)	2,98
C(7)	5186 (2)	8080 (3)	6148 (1)	3,32
C(8)	4198 (2)	6681 (3)	6387 (1)	3,10
C(81)	2567 (3)	7411 (5)	6279 (2)	4,87
C(9)	4709 (2)	4964 (3)	6648 (1)	3,21
C(91)	3762 (4)	3537 (5)	6901 (2)	5,30
C(10)	6321 (3)	4242 (4)	6717 (1)	3,55

Tableau 2. Longueurs de liaisons (Å) et angles de valence (°)

C(2)–C(1)	1,512 (3)	C(53)–C(51)	1,440 (3)
C(6)–C(1)	1,545 (3)	N(52)–C(52)	1,140 (3)
C(10)–C(1)	1,520 (3)	N(53)–C(53)	1,144 (3)
O(21)–C(2)	1,217 (3)	C(7)–C(6)	1,542 (3)
C(3)–C(2)	1,506 (3)	C(8)–C(7)	1,506 (3)
C(4)–C(3)	1,536 (3)	C(81)–C(8)	1,515 (3)
C(5)–C(4)	1,495 (3)	C(9)–C(8)	1,325 (3)
C(51)–C(5)	1,347 (3)	C(91)–C(9)	1,509 (3)
C(6)–C(5)	1,502 (3)	C(10)–C(9)	1,510 (3)
C(52)–C(51)	1,435 (3)		
C(6)–C(1)–C(2)	111,1 (2)	N(52)–C(52)–C(51)	178,6 (3)
C(10)–C(1)–C(2)	114,6 (2)	N(53)–C(53)–C(51)	178,3 (3)
C(10)–C(1)–C(6)	110,1 (2)	C(5)–C(6)–C(1)	109,9 (2)
O(21)–C(2)–C(1)	122,1 (2)	C(7)–C(6)–C(1)	110,0 (2)
C(3)–C(2)–C(1)	116,4 (2)	C(7)–C(6)–C(5)	110,9 (2)
C(3)–C(2)–O(21)	121,2 (2)	C(8)–C(7)–C(6)	113,7 (2)
C(4)–C(3)–C(2)	114,5 (2)	C(81)–C(8)–C(7)	113,1 (2)
C(5)–C(4)–C(3)	111,6 (2)	C(9)–C(8)–C(7)	122,6 (2)
C(51)–C(5)–C(4)	122,4 (2)	C(9)–C(8)–C(81)	124,1 (2)
C(6)–C(5)–C(4)	115,7 (2)	C(91)–C(9)–C(8)	124,3 (2)
C(6)–C(5)–C(51)	121,9 (2)	C(10)–C(9)–C(8)	122,5 (2)
C(52)–C(51)–C(5)	121,9 (2)	C(10)–C(9)–C(91)	113,2 (2)
C(53)–C(51)–C(5)	122,9 (2)	C(9)–C(10)–C(1)	114,7 (2)
C(53)–C(51)–C(52)	115,1 (2)		

minée par les méthodes directes (*MULTAN80*; Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980) et affinée par moindres carrés (*SHELX76*; Sheldrick, 1976); quantité minimisée $\sum (|F_o| - |F_c|)^2$ sans pondération. Hydrogènes déterminés par Fourier différence, affinement anisotrope pour les atomes lourds, pas d'affinement pour les atomes d'hydrogène. Valeur finale de $R = 0,043$, $wR = 0,043$, $w = 1$, $(\Delta/\sigma)_{\max}$ du dernier cycle d'affinement = 0,126. Pour le dernier calcul de Fourier différence, $(\Delta\rho)_{\max} = 0,15$, $(\Delta\rho)_{\min} = -0,14 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Facteurs de diffusion atomique issue de *SHELX76*.*

La molécule est représentée Fig. 1. Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 1, les longueurs de liaison et les angles de valence dans le Tableau 2. L'examen des angles dièdres montre que cette molécule, constituée de deux cycles à six chaînons

* Les listes des facteurs de structure, des coordonnées des atomes d'hydrogènes, des facteurs d'agitation thermique, des courtes distances interatomiques, ainsi que la figure de l'empilement moléculaire vu selon **b** mettant en évidence les interactions avec les hydrogènes ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44197: 21 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.

accollés par une jonction *cis*, possède une conformation chaise de la partie cyclohexanique et une conformation demi-chaise légèrement aplatie pour la partie cyclohexénique (Bucourt, 1974; Viani, Lapasset, Aycard & Bodot, 1979). La valeur non nulle de l'angle autour de la double liaison [$\varphi_{89} = -1,1 (4)^\circ$] est analogue à celle observée par Viani (1978) lors de l'étude du diméthyl-1,2 cyclohexènedicarbonitrile-4,5-*trans* (1,5°).

L'analyse de l'empilement montre une organisation antiparallèle des différents dipôles de la molécule susceptible de minimiser les interactions dipôle-dipôle intermoléculaire.

Références

- BUCOURT, R. (1974). *Top. Stereochem.* **8**, 159–224.
 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 Louvain, Belgique.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 VIANI, R. (1978). Doctorat ès Sciences Physiques. Univ. de Provence (Marseille), France.
 VIANI, R., LAPASSET, J., AYCARD, J. P. & BODOT, H. (1979). *J. Org. Chem.* **44**, 889–902.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 2249–2250

Structure of 1,2-Di(nicotinoylamino)propane Monohydrate

BY YOSHIHARU NAWATA,* HITOSHI KUBONIWA, MASATOSHI HANEDA AND KIYOSHIGE OCHI
Research Laboratories, Chugai Pharmaceutical Co. Ltd, Takada, Toshima, Tokyo 171, Japan

(Received 22 May 1987; accepted 26 June 1987)

Abstract. *N,N'*-(Propane-1,2-diyl)dinicotinamide monohydrate, $C_{15}H_{16}N_4O_2 \cdot H_2O$, $M_r = 302.3$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 16.960 (1)$, $b = 11.311 (1)$, $c = 7.741 (1) \text{ Å}$, $\beta = 100.50 (4)^\circ$, $V = 1460.0 \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.375 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418 \text{ Å}$, $\mu = 7.7 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 640$, $T = 298 \text{ K}$, final $R = 0.045$ for 2498 unique reflections [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]. The title compound adopts a *trans* (*Z*) conformation. Adjacent molecules, related by a center of symmetry, form a dimer by intermolecular hydrogen bonds through their amide groups, making a 14-membered ring, the O...N distance being $3.026 (2) \text{ Å}$. The H_2O molecule serves to stabilize the crystal structure by three hydrogen bonds.

Experimental. Colorless prisms of the title compound grew from an aqueous solution. Crystal size $0.50 \times$

$0.23 \times 0.08 \text{ mm}$, Enraf–Nonius CAD-4 κ -cradle diffractometer, Cu $K\alpha$ radiation, graphite monochromator, θ – 2θ scan with scan speed 0.55 – $8.24^\circ \text{ min}^{-1}$ in θ , scan width $(0.60 + 0.14 \tan \theta)^\circ$. Range of indices, $-21 \leq h \leq 21$, $0 \leq k \leq 14$, $0 \leq l \leq 9$ ($2\theta < 150^\circ$). Lattice constants determined based on 25 2θ values ($21 < 2\theta < 58^\circ$). Variation of standard $< 4.5\%$; 3008 reflections measured; 2546 observed reflections with $|F_o| > 2\sigma(|F_o|)$. Systematic absences $h0l$, $h+l$ odd; $0k0$, k odd. No corrections for absorption. Structure solved by direct methods with *MULTAN11/82* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982). Refined by full-matrix least squares. All H atoms found from difference synthesis. Non-H atoms refined with anisotropic thermal parameters, and H atoms with isotropic thermal parameters. $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimized; $w = 1.0$ for $F_o < 1341.2$, $w = (1341.2/F_o)^2$ for $F_o \geq 1341.2$. Final R

* To whom all correspondence should be addressed.