

Table 2. Bond distances (Å) and angles (°)

C(1)—C(2)	1.398 (5)	C(18)—C(13)	1.428 (5)
C(2)—C(3)	1.383 (6)	C(18)—C(19)	1.465 (4)
C(3)—C(4)	1.391 (7)	C(19)—C(20)	1.424 (5)
C(4)—C(5)	1.396 (5)	C(20)—C(21)	1.422 (4)
C(5)—C(6)	1.390 (4)	C(21)—C(22)	1.351 (4)
C(6)—C(1)	1.407 (5)	C(22)—C(17)	1.439 (5)
C(6)—C(26)	1.498 (4)	C(19)—C(23)	1.458 (4)
C(7)—C(8)	1.378 (5)	C(23)—C(24)	1.351 (5)
C(8)—C(9)	1.380 (6)	C(24)—C(25)	1.526 (6)
C(9)—C(10)	1.368 (6)	C(25)—C(26)	1.519 (5)
C(10)—C(11)	1.393 (5)	C(26)—N	1.284 (4)
C(11)—C(12)	1.398 (5)	N—C(20)	1.410 (4)
C(12)—C(7)	1.396 (5)	C(13)—F(1)	1.355 (4)
C(12)—C(24)	1.490 (4)	C(14)—F(2)	1.371 (5)
C(13)—C(14)	1.369 (4)	C(15)—F(3)	1.360 (4)
C(14)—C(15)	1.389 (5)	C(16)—F(4)	1.347 (4)
C(15)—C(16)	1.368 (6)	C(22)—F(5)	1.352 (4)
C(16)—C(17)	1.420 (4)	C(21)—F(6)	1.375 (4)
C(17)—C(18)	1.433 (4)		
C(6)—C(1)—C(2)	121.1 (3)	C(16)—C(17)—C(18)	118.8 (3)
C(1)—C(2)—C(3)	119.7 (4)	C(16)—C(17)—C(22)	123.6 (3)
C(2)—C(3)—C(4)	119.4 (4)	C(18)—C(17)—C(22)	117.5 (3)
C(3)—C(4)—C(5)	121.1 (3)	C(17)—C(22)—C(21)	122.5 (3)
C(4)—C(5)—C(6)	120.0 (4)	C(17)—C(22)—F(5)	120.2 (3)
C(5)—C(6)—C(1)	118.5 (3)	F(5)—C(22)—C(21)	117.3 (3)
C(5)—C(6)—C(26)	121.0 (3)	C(22)—C(21)—C(20)	121.9 (3)
C(1)—C(6)—C(26)	120.5 (3)	C(22)—C(21)—F(6)	120.0 (3)
C(12)—C(7)—C(8)	120.7 (4)	F(6)—C(21)—C(20)	118.2 (3)
C(7)—C(8)—C(9)	120.7 (4)	C(21)—C(20)—C(19)	119.0 (3)
C(8)—C(9)—C(10)	120.0 (3)	C(21)—C(20)—N	112.6 (3)
C(9)—C(10)—C(11)	119.7 (4)	N—C(20)—C(19)	127.9 (3)
C(10)—C(11)—C(12)	121.4 (4)	C(20)—C(19)—C(18)	119.3 (3)
C(11)—C(12)—C(7)	117.7 (3)	C(20)—C(19)—C(23)	120.6 (3)
C(11)—C(12)—C(24)	121.8 (3)	C(23)—C(19)—C(18)	120.0 (3)
C(7)—C(12)—C(24)	120.5 (3)	C(19)—C(18)—C(13)	124.6 (3)
C(18)—C(13)—C(14)	124.3 (3)	C(19)—C(18)—C(17)	119.8 (3)
C(18)—C(13)—F(1)	121.6 (3)	C(17)—C(18)—C(13)	115.5 (3)
F(1)—C(13)—C(14)	114.1 (4)	C(19)—C(23)—C(24)	123.7 (4)
C(13)—C(14)—C(15)	119.1 (4)	C(23)—C(24)—C(25)	119.1 (3)
C(13)—C(14)—F(2)	121.4 (3)	C(23)—C(24)—C(12)	120.6 (3)
F(2)—C(14)—C(15)	119.5 (3)	C(12)—C(24)—C(25)	120.2 (3)
C(14)—C(15)—C(16)	119.7 (3)	C(24)—C(25)—C(26)	106.8 (3)
C(14)—C(15)—F(3)	118.2 (3)	C(25)—C(26)—N	120.7 (3)
F(3)—C(15)—C(16)	122.2 (3)	C(25)—C(26)—C(6)	120.9 (3)
C(15)—C(16)—C(17)	122.6 (3)	C(6)—C(26)—N	118.3 (3)
C(15)—C(16)—F(4)	117.9 (3)	C(26)—N—C(20)	122.1 (3)
F(4)—C(16)—C(17)	119.5 (3)		

Chipkin & McPhail, 1989); the bond distances are not strictly comparable with the present compound as that azepine ring is fully reduced. It is of interest to compare the dimensions in the present compound with those involving an unfused 3*H*-azepine ring. A few such structures have been reported: 2-(diethylamino)-3-isopropyl-5-phenyl-3*H*-azepine (Streef, van der Plas, van Veldhuizen & Goubits, 1984); 2,4,6,7-tetraphenyl-3*H*-azepine (Katritzky, Aurecochea, Quian, Koziol & Palenik, 1987). Although there are many reported structures with a benz- group fused to other bonds in the azepine ring, none have the common bond in the position comparable with the present structure. The hexa-fluoronaphtho group occurs in one other reported structure, bis(4,5,6,7,8,9-hexafluoronaphtho[2,1-*b*]-fur-2-yl)methane (Halfpenny, 1986).

References

- BERGER, J. G., CHANG, W. K., CLADER, J. W., HOU, D., CHIPKIN, R. E. & MCPHAIL, A. T. (1989). *J. Med. Chem.* **32**, 1913–1921.
- BROOKE, G. M. & MATTHEWS, R. S. (1988). *J. Fluorine Chem.* **40**, 109–117.
- DEBAERDEMAEKER, T., GERMAIN, G., MAIN, P., TATE, C. & WOOLFSON, M. M. (1987). *MULTAN87. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. of York, England.
- HALFPENNY, J. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 472–474.
- KATRITZKY, A. R., AURRECOECHA, J. M., QUIAN, K., KOZIOL, A. E. & PALENIK, G. J. (1987). *Heterocycles*, **25**, 387–391.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- STREEF, J. W., VAN DER PLAS, H. C., VAN VELDUIZEN, A. & GOUBITS, K. (1984). *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, **103**, 225–232.

Acta Cryst. (1992). **C48**, 1129–1131

Structure Cristalline du [1]Benzopyrano[6,5,4-*def*][1]benzopyrane (1,6-Dioxapyrène)

PAR JEAN-PIERRE BIDEAU ET MICHEL COTRAIT

Laboratoire de Cristallographie, URA 144 du CNRS, Université Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence CEDEX, France

ET JEAN-PIERRE BUISSON ET PIERRE DEMERSEMAN

Service de Chimie, Institut Curie, URA 1387 du CNRS, 26 rue d'Ulm, F-75231 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 4 juillet 1991, accepté le 21 octobre 1991)

Abstract. C₁₄H₈O₂ (I), *M_r* = 208.2, monoclinic, *P*2₁/*n*, *Z* = 2, *a* = 9.027 (4), *b* = 3.922 (1), *c* = 13.396 (6) Å, β = 93.127 (3)°, *V* = 473.6 Å³, *D_x* = 1.461 Mg m⁻³, λ(Cu Kα) = 1.54178 Å, graphite monochromator, μ = 0.747 mm⁻¹, *F*(000) = 216, *T* = 293 K, *R* = 0.061 for 449 observed reflections. The

dioxapyrene nuclei lie on centres of symmetry; one of the C—C distances has double-bond character (1.31 Å); the dioxapyrene geometry is rather different from that of pyrene, in agreement with NMR experiments. Molecules are stacked with a distance between their parallel mean planes of 3.50 Å.

Partie expérimentale. Des cristaux, de couleur jaune, de forme prismatique, ont été obtenus par lente évaporation de solutions dans le toluène. La densité mesurée par la méthode de flottaison est $D_m = 1,45 \text{ Mg m}^{-3}$. Dimensions des cristaux: $0,2 \times 0,4 \times 0,6 \text{ mm}$; 25 réflexions avec θ compris entre 13 et 44° ont été utilisées pour le réglage du cristal; largeur de balayage de $(2,5 + 0,15 \text{tg} \theta)^\circ$; largeur de fente du détecteur de $(1,8 + 3,0 \text{tg} \theta) \text{ mm}$; $(\sin \theta)/\lambda < 0,53 \text{ \AA}^{-1}$ ($-9 < h < 9$, $0 < k < 4$, $0 < l < 14$) avec un balayage $\omega-2\theta$; transmission minimum et maximum respectivement de $0,96$ et $0,99$, correction d'absorption expérimentale; pas de décroissance des intensités de référence 112, $\bar{1}12$ et 311; 731 réflexions mesurées dont 449 réflexions indépendantes avec $I > 3\sigma(I)$ ont été obtenues: la structure a été résolue grâce au programme *MITHRIL* (Gilmore, 1984), les paramètres affinés par la méthode des moindres carrés (blocs diagonaux); facteurs d'agitation thermique isotrope puis anisotrope pour les atomes C et O, atomes d'hydrogène localisés sur les sections différence de Fourier et affinés avec des facteurs d'agitation thermique isotrope; $w(|F_o| - |F_c|)^2$ a été minimisé avec $w = w_o / \{1 + [a(|F_o| - b)]^2\}$ où $a = 0,035$, $b = 15$ et $w_o = 2|F_o|^2/F_o^2$; les facteurs de diffusion de Cromer & Waber (1974) pour les atomes non hydrogène, de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les hydrogènes; densité résiduelle de $0,4$ et $-0,3 \text{ e \AA}^{-3}$. $R = 0,061$, $wR = 0,072$, $S = 1,42$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,40$. 85 paramètres ont été affinés. Les valeurs de R et wR sont relativement élevées par suite de l'agitation thermique élevée en accord avec la faible valeur de θ_{max} : 55° .

Les paramètres atomiques de l'unité asymétrique, ainsi que les charges atomiques partielles (voir plus loin), sont donnés dans le Tableau 1.* Le tracé *ORTEP* (Johnson, 1965) de la molécule, ainsi que la numérotation atomique, sont représentés sur la Fig. 1. Les longueurs de liaison et angles de valence sont rassemblés dans le Tableau 2.

Littérature associée. Le 1,6-dioxapyrène dont la synthèse a été récemment décrite (Buisson & Demersman, 1990) est le premier représentant non substitué des neuf squelettes dioxapyréniques isomères possibles. Sa préparation a été réalisée dans le but d'évaluer ses propriétés biologiques, photobiologiques et photochimiques (Averbeck *et al.*, 1992) en comparaison avec celles du pyrène dont il est un bis-hétérologue.

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées des atomes H ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 54798:6 pp.). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre. [Référence de CIF: PA0245]

Tableau 1. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique équivalents B_{eq} (\AA^2) et charges atomiques partielles q_i (e)

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B_{eq}	q_i
O(1)	0,670 (1)	0,116 (2)	1,0236 (6)	5,4 (4)	-0,226
C(2)	0,647 (1)	0,271 (3)	0,9323 (8)	5,0 (5)	+0,150
C(3)	0,750 (1)	0,326 (3)	0,8693 (8)	4,9 (5)	-0,070
C(4)	0,902 (1)	0,225 (3)	0,8913 (7)	3,8 (5)	+0,023
C(5)	0,928 (1)	0,059 (2)	0,9848 (7)	3,7 (7)	+0,010
C(6)	0,814 (1)	0,003 (3)	1,0496 (8)	4,3 (5)	+0,165
C(7)	1,019 (1)	0,267 (3)	0,8315 (7)	4,6 (5)	-0,005
C(8)	1,163 (1)	0,161 (3)	0,8594 (8)	4,8 (5)	-0,046

Tableau 2. Longueurs (\AA) et angles ($^\circ$) de liaison et leurs écart-types entre parenthèses

O(1)—C(2)	1,37 (1)	O(1)—C(6)	1,40 (1)	C(2)—C(3)	1,31 (1)
C(3)—C(4)	1,44 (1)	C(4)—C(5)	1,42 (1)	C(5)—C(6)	1,40 (1)
C(4)—C(7)	1,37 (1)	C(7)—C(8)	1,40 (1)	C(5)—C(5')	1,42 (1)
C(6)—C(8')	1,38 (1)	C(6')—C(8)	1,38 (1)		
C(2)—O(1)—C(6)	117,7 (7)	O(1)—C(2)—C(3)	125 (1)		
C(2)—C(3)—C(4)	122 (1)	C(3)—C(4)—C(5)	114,7 (8)		
C(4)—C(5)—C(6)	121,8 (8)	O(1)—C(6)—C(5)	120,0 (8)		
C(3)—C(4)—C(7)	127 (1)	C(5)—C(4)—C(7)	118,5 (8)		
C(4)—C(7)—C(8)	123 (1)	C(4)—C(5)—C(5')	120,5 (8)		
C(5)—C(5')—C(6')	117,7 (8)	O(1)—C(6)—C(8')	117,3 (9)		
C(5')—C(6')—C(8)	123 (1)	C(7)—C(8)—C(6')	117,6 (9)		

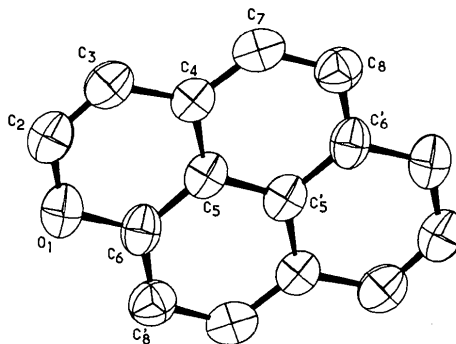


Fig. 1. Représentation *ORTEP* (Johnson, 1965) et numérotation atomique.

Ce composé présente en RMN ¹H et ¹³C des caractéristiques inattendues (Platzer, Buisson & Demersman, 1992). En effet, les valeurs enregistrées indiquent une rupture de délocalisation des électrons π avec une perte d'effet anisotrope du courant de cycle, qui peut être estimée à environ $0,5 \text{ p.p.m.}$ (¹H). Ceci est à opposer à l'effet du courant de cycle observé chez le pyrène qui induit des déplacements inverses de l'ordre de $0,9 \text{ p.p.m.}$ vers les champs faibles par rapport au naphthalène. C'est pourquoi il nous a semblé indispensable de déterminer ses paramètres cristallographiques pour pouvoir corréler les données RMN au caractère éthylénique des doubles liaisons hétérocycliques.

Les distances et angles peuvent servir de référence pour toute molécule possédant un noyau dioxapyrène, la structure de cette molécule n'ayant, à notre connaissance, jamais été déterminée. Elles sont différentes de celles du pyrène (Hazell, Larsen & Lehmann, 1972), en ce qui concerne le cycle naphthalène central qu'ils ont en commun.

Le caractère éthylénique renforcé des doubles liaisons hétérocycliques [C(2)—C(3), C'(2)—C'(3)] est en excellent accord avec les paramètres RMN ^1H et ^{13}C , qui concernent, entre autre, le déplacement anormalement élevé (*ca* 2 p.p.m.) des protons situés en α et β des hétéroatomes vers les champs forts [hydrogènes H_2 et H_3 portés par atomes C(2) et C(3)].

La plupart des angles de valence s'écartent notablement de 120° , contrairement à ce qui est observé pour le pyrène. C'est le cas notamment des angles C(3)—C(4)—C(5) proches de 115° et de l'angle O(1)—C(2)—C(3) égal à 125° . La molécule est parfaitement plane comme pour le pyrène, les angles de torsion étant tous proches de 180° .

Le recouvrement des molécules en x , y , z et x , $1 + y$, z dont les plans moyens sont à 3,50 Å est semblable à celui habituellement observé pour des molécules polyaromatiques: triphénylène (Cotrait, Marsau, Destrade & Malthete, 1979), benzopérylène (Trotter, 1958), coronène (Robertson & White, 1947), *etc.*

La cohésion cristalline est essentiellement assurée par les forces de stacking suivant la direction $0y$ et

des interactions de van der Waals entre molécules voisines, suivant les deux autres directions.

Les charges électriques ponctuelles partielles, exprimées en électrons, ont été calculées grâce au logiciel *MOPAC* (Stewart, 1988, 1989) et sont données dans le Tableau 1 pour les atomes C et O; ils sont inférieurs à 0,01 e pour les hydrogènes.

Références

- AVERBECK, D., POLSA, K., BUISSON, J. P., BENSASSON, R., ROUGEY, M., CADET, J., RAVANAT, J. L., PERIN, F. & DEMERSEMAN, P. (1992). *Mutation Res.* Sous presse.
- BUISSON, J. P. & DEMERSEMAN, P. (1990). *J. Heterocycl. Chem.* **27**, 2213–2214.
- COTRAIT, M., MARSAU, P., DESTRADE, C. & MALTHETE, J. (1979). *J. Phys. Lett.* **40**, L519–L522.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). Dans *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, édité par J. A. IBERS & W. C. HAMILTON. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- GILMORE, C. J. (1984). *J. Appl. Cryst.* **17**, 42–46.
- HAZELL, A. C., LARSEN, F. K. & LEHMANN, M. S. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2977–2984.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- PLATZER, N., BUISSON, J. P. & DEMERSEMAN, P. (1992). *J. Heterocycl. Chem.* Sous presse.
- ROBERTSON, J. M. & WHITE, J. G. (1947). *J. Chem. Soc.* pp. 358–366.
- STEWART, J. P. (1988). QCPE n° 445, Indiana Univ., EU.
- STEWART, J. P. (1989). *J. Comput. Chem.* **10**, 209–222.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- TROTTER, J. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 423–428.

Acta Cryst. (1992). **C48**, 1131–1133

Structure of 2-(Fluoromethyl)-2-[(*p*-tolylsulfinyl)methyl]oxirane

BY GIANCARLO FABRIZI* AND WALTER FEDELI

Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali, Università dell'Aquila, I-67100 L'Aquila, Italy

AND DORIANO LAMBA

Istituto di Strutturistica Chimica Giordano Giacomello, CNR, Area della Ricerca di Roma, CP No. 10, I-00016 Monterotondo Stazione, Roma, Italy

(Received 28 August 1991; accepted 13 November 1991)

Abstract. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{FO}_2\text{S}$, $M_r = 228.28$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 4.762$ (1), $b = 11.196$ (4), $c = 21.421$ (7) Å, $V = 1142.1$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.328$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.54184$ Å, $\mu = 2.43$ mm⁻¹, $F(000) = 480$, $T = 298$ K, $R = 0.061$ for 794 reflections with $F_o \geq 4\sigma(F_o)$. The absolute con-

figuration of the new chiral centre C(2) is *R*. The conformation around the central S(1)—C(21) bond is *transoid* with the torsion angle C(2)—C(21)—S(1)—C(22), defining the orientation of the phenyl ring and the fluoromethyloxirane moiety, -178.3 (5)°.

Experimental. As part of a program directed toward the development of an asymmetric approach to

* Author to whom correspondence should be addressed.