

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0988P)^2 + 0.0568P]$   
 where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Scattering factors from  
*International Tables for  
 Crystallography* (Vol. C)

Table 1. Selected geometric parameters (Å, °)

O1—C1	1.249 (4)	N1—C3	1.340 (3)
O2—C2'	1.356 (3)	N1—C1'	1.424 (3)
C1'—N1—C3	125.1 (2)	O2—C2'—C3'	123.0 (2)
O1—C1—C6	114.0 (4)	O2—C2'—C1'	117.8 (2)
O1—C1—C2	124.5 (3)	N1—C3—C2	125.0 (3)
O1—C1—C6a	117.0 (3)	N1—C3—C4a	113.7 (3)
N1—C1'—C2'	119.1 (2)	N1—C3—C4	112.3 (3)
N1—C1'—C6'	120.9 (2)		

Table 2. Hydrogen-bonding geometry (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H1...O1 <sup>i</sup>	0.86	2.17	2.984 (4)	158
O2—H2'...O1 <sup>ii</sup>	0.82	1.86	2.680 (3)	175

Symmetry codes: (i)  $x, 2 - y, \frac{1}{2} + z$ ; (ii)  $x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$ .

H atoms were calculated geometrically and included in the refinement, but were restrained to ride on their parent atoms. The isotropic displacement parameters of the H atoms were fixed at  $1.3U_{eq}$  of their parent atoms. The C4 and C6 atoms of the cyclohexanone ring, as well as the C7 and C8 methyl groups, were located from the  $\Delta F$  map and were found to be disordered. They were placed in positions of occupancy 0.588 (7).

Data collection: XSCANS (Siemens, 1996). Cell refinement: XSCANS. Data reduction: XSCANS. Program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 1997b). Program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 1997a). Molecular graphics: DIAMOND (Bergerhoff, 1996). Software used to prepare material for publication: PLATON (Spek, 1990), PARST (Nardelli, 1983, 1995) and PARSTCIF (Nardelli, 1991).

This work was supported in part by the project 'Development of human resources and modern techniques for drug analysis in Cuba' (3M980032) from the Belgian Government (ABOS-AGCD) and KU Leuven.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: NA1416). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

## References

- Bergerhoff, G. (1996). *DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System*. Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn, Germany.
- Bolte, M. & Scholtysik, M. (1997). *Acta Cryst.* **C53**, IUC9700013.
- Cremer, D. & Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
- García, F. & Gómez, A. (1965). *Adv. Carbohydr. Chem.* **20**, 303–306.
- Gómez, A., Toledano, E. Gómez, M. (1974). *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1**, pp. 1237–1243.
- Lynch, V. M., Thomas, S. N., Simonsen, S. H., Rao, T. V., Triviedi, G. K. & Akra, S. K. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 169–170.
- Meyer, H., Bossert, F. & Horstmann, H. (1976). *Liebigs Ann. Chem.* pp. 1762–1767.
- Nardelli, M. (1983). *Comput. Chem.* **7**, 95–98.
- Nardelli, M. (1991). *PARSTCIF. Program for Creating a CIF from the Output of PARST*. University of Parma, Italy.
- Nardelli, M. (1995). *J. Appl. Cryst.* **28**, 659.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.

- Sheldrick, G. M. (1997a). *SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (1997b). *SHELXS97. Program for the Solution of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.
- Siemens (1996). *XSCANS. X-ray Single Crystal Analysis System*. Version 2.2. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Spek, A. L. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, C-34.
- Suárez, M., Rodríguez, Y., Salfrán, E. & Plutin, A. (1991). *Rev. Fac. Quim. UADY*, **3**, 1–7. (In Spanish.)

*Acta Cryst.* (1999). **C55**, 1031–1034

## Triterpenoide. XIV.† [2,3-*d*]Isoxazoltriterpenderivate

ANDRZEJ GZELLA, EWA LINKOWSKA, LUCJUSZ ZAPRUTKO  
 UND URSZULA WRZECIONO

*Lehrstuhl für Organische Chemie der K. Marcinkowski  
 Universität der Medizinischen Wissenschaften Poznań,  
 ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Polen. E-mail:  
 akgzella@eucalyptus.usoms.poznan.pl*

(Eingegangen am 28. April 1998; angenommen am 4. Januar 1999)

## Abstract

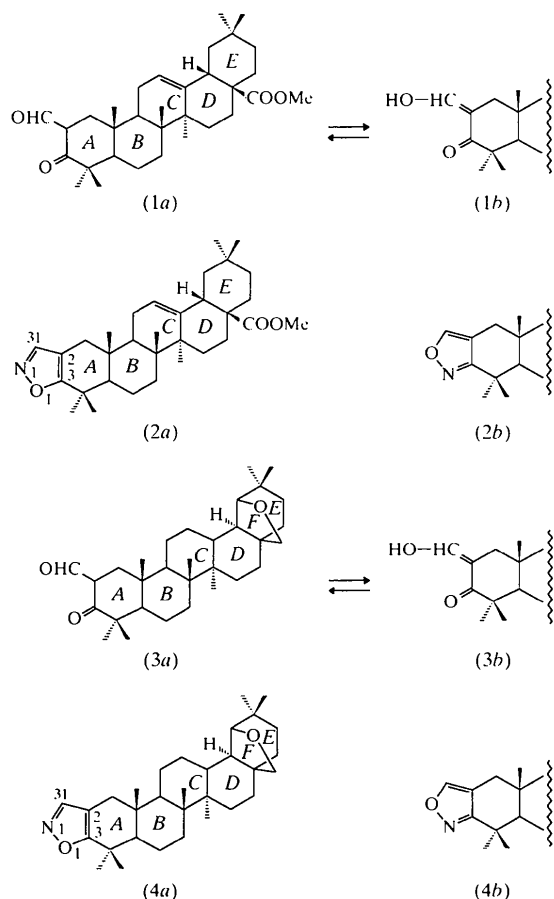
The X-ray crystal structure analyses of two triterpene isoxazoles, namely olean-2,12-dieno[2,3-*d*]isoxazol-28-oic acid methyl ester {methyl isoxazolo[4,5-*b*]olean-2,12-dien-28-oate, C<sub>32</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>3</sub>, (2a)} and 19 $\beta$ ,28-epoxy-18 $\alpha$ -olean-2-eno[2,3-*d*]isoxazole {19 $\beta$ ,28-epoxyisoxazolo[4,5-*b*]-18 $\alpha$ -olean-2-ene, C<sub>31</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>2</sub>, (4a)} are described. These compounds were obtained by treatment of 2-formyl- or 2-hydroxymethylene derivatives of 3-oxoolean-12-en-28-oic methyl ester, (1a) and (1b), and 19 $\beta$ ,28-epoxy-18H $\alpha$ -oleanan-3-one, (3a) and (3b), with hydroxylamine hydrochloride according to the method described by Govardhan, Reddy, Ramaiah & Rao [*J. Indian Chem. Soc.* (1983), pp. 858–860] for the synthesis of ring-A-fused triterpene [3,2-*c*]isoxazoles. The structures of the obtained [2,3-*d*]isoxazoles, (2a) and (4a), were confirmed by the comparison of the bond lengths and bond angles found for the isoxazole rings of compounds (2a) and (4a) with the corresponding data given in the literature. The isoxazole rings in both compounds are planar. Ring A in (2a) and (4a) has a conformation between the half-chair and sofa form. Rings B, D and E in (2a), and B, C, D and E in (4a) have the chair conformation. Ring C in (2a) has a distorted sofa form. In (2a), the rings A/B, B/C and C/D are *trans*-fused and the rings D/E *cis*-fused. In (4a), the A/B, B/C, C/D and D/E ring junctions are *trans*. The axial O2 and C28 atoms

† Teil XIII: Gzella *et al.* (1998).

in (4a) are  $\beta$  oriented and form, together with the C17, C18 and C19 atoms, the five-membered ring F, which has an envelope conformation.

### Kommentar

Auf der Suche nach biologisch aktiven Triterpen-derivaten haben Govardhan *et al.* (1983) durch die Einwirkung von Hydroxylaminchlorid auf 2-Formyl- bzw. 2-Hydroxymethylen-3-oxooleanol säuremethylester [(1a) und (1b)] ein Isoxazolderivat (Schmp. 490–493 K) synthetisiert und dieser Verbindung auf Grund ihrer Beständigkeit gegenüber Natriummethylat die Struktur des [3,2-c]Isoxazolderivats (2b) zugeschrieben. Wir haben diese Synthese nach dem Verfahren der erwähnten Autoren wiederholt und eine Verbindung mit einem anderen Schmelzpunkt erhalten [vgl. *Experimentelles*, Verbindung (2a)]. Wir haben auch nach demselben Verfahren ein weiteres, in der Literatur nicht beschriebenes Isoxazolderivat (4a) aus 2-Formyl- bzw. 2-Hydroxymethylen-3-oxo-allobetulin [(3a) und (3b)] hergestellt. In dieser Mitteilung wird auf Grund röntgenographischer Untersuchungen gezeigt, daß es sich in beiden Fällen nicht um [3,2-c], sondern [2,3-d]Isoxazolderivate handelt.



Im unabhängigen Teil der Elementarzelle von (2a) befindet sich nur ein Molekül, von (4a) dagegen zwei Moleküle A und B.

In Tabelle 1 wurden die für (2a) und (4a) gefundenen Bindungslängen  $b^1$ – $b^5$  im Isoxazolring zusammengestellt und mit Literatur-Daten von [2,3-d] und [3,2-c]Isoxazolderivaten (Ringsysteme I und II, Tabelle 1) verglichen. Aus den zitierten Daten geht hervor, daß sich erwartungsgemäß die Bindungslängen  $b^1$  in den Ringsystemen I und II kaum voneinander unterscheiden, die übrigen dagegen wesentliche Unterschiede aufweisen. Die für (2a) und (4a) gefundenen Werte der Bindungslängen im Isoxazolring  $b^2$ – $b^5$  stehen in befriedigendem Einklang mit den entsprechenden Werten für das Ringsystem I nicht aber für das Ringsystem II. Somit sind die Verbindungen (2a) und (4a) als [2,3-d]Isoxazolderivate zu betrachten. Zu demselben Entschluß führt der Vergleich der für die Verbindungen (2a) und (4a) gefundenen Bindungswinkel-Werte C3—O1—N1 [Verbindung (2a): 107,6 (2)°; Verbindung (4a), Molekül A und B: 107,8 (2) und 108,2 (2)°] und O1—N1—C31 [Verbindung (2a): 104,7 (2)°; Verbindung (4a), Molekül A und B: 105,2 (2) und 104,1 (2)°] mit den Bindungswinkeln der Ringsysteme I und II (vgl. Tabelle 1). Außerdem soll erwähnt sein, daß die Auslenkungsparameter für die N und O Atome nur im Falle des Isoxazol-Ringsystems I vergleichbar sind (Tabellen 1 und 2, Ergänzende Daten) und daß ein gegenseitiger Austausch der N/O Atome im Isoxazolring zu schlechteren Resultaten bei der Verfeinerung der Strukturen von (2a) und (4a) führt.

Aus der Analyse der Torsionswinkel geht folgendes hervor. In beiden Verbindungen sind die Isoxazolringe erwartungsgemäß planar. Die Ringe A in (2a) und (4a) nehmen eine Mittelform zwischen Halbsessel- und Sofa-Konformation ein [Verbindung (2a):  $\Delta C_2^{2,3} = 13,1$  (2),  $\Delta C_3^3 = 11,9$  (2); Verbindung (4a), Moleküle A und B:

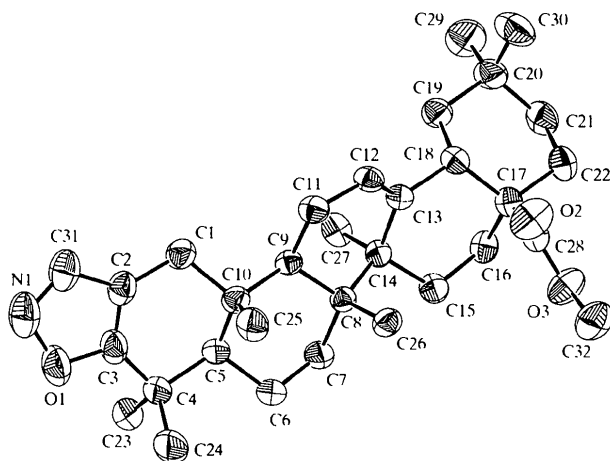


Abb. 1. Molekülstruktur von (2a) (Wahrscheinlichkeitsniveau der Ellipsoide 50%; H-Atome der Klarheit wegen weggelassen).

$\Delta C_2^{2,3} = 14,0(3)$ ,  $\Delta C_3^3 = 11,2(2)$  und  $\Delta C_2^{2,3} = 9,8(3)$ ,  $\Delta C_3^3 = 14,7(2)$  (Duax & Norton, 1975)]. Die Ringe B, D und E in (2a) und die Ringe B, C, D und E in (4a) liegen in der Sesselform vor. Der Ring C in (2a) nimmt eine deformierte Sofa-Konformation [ $\Delta C_3^{1,2} = 7,6(2)$ ] ein.

In (2a) sind die Ringe A/B, B/C, C/D *trans*-, die Ringe D/E *cis*-verknüpft. Die Interplanarwinkel betragen 12,1(1), 14,2(1), 16,1(1) und 60,4(1)°. In (4a) sind die Ringe A/B, B/C, C/D und D/E *trans*-verknüpft. Die Interplanarwinkel betragen unter Berücksichtigung beider unabhängiger Moleküle A und B entsprechend 10,0(1) und 11,9(1), 8,3(1) und 10,4(1), 2,9(1) und 2,3(1), 13,2(1) und 15,7(1)°. Die planaren Isoxazolringe bilden mit den Ringen A folgende Interplanarwinkel: 6,3(1)° [Verbindung (2a)], 7,3(1) und 6,2(1)° [Verbindung (4a), Moleküle A und B].

Die axialen O2 und C28 Atome in (4a) sind  $\beta$ -orientiert und bilden eine Epoxymethylenbrücke, welche die C17, C18 und C19 Atome in den fünfgliedrigen Ring F verknüpft. Dieser liegt in der Briefumschlagsform vor.

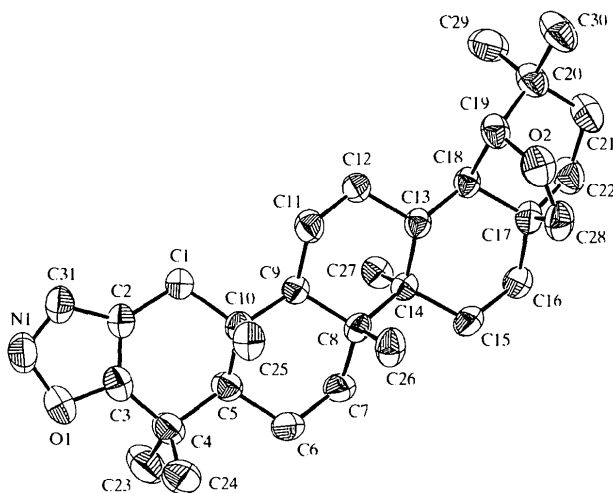


Abb. 2. Struktur eines der zwei unabhängigen Moleküle von (4a) (Wahrscheinlichkeitsniveau der Ellipsoide 50%; H-Atome der Klarheit wegen weggelassen).

## Experimentelles

Die Verbindungen (2a) und (4a) wurden nach dem von Govardhan *et al.* (1983) beschriebenen Verfahren hergestellt; unterschiedlich wurden die rohen Reaktionsprodukte chromatographisch getrennt. Verbindung (2a): Schmp. 475–477,5 K; Ausbeute 76,1%;  $^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ , p.p.m.): 7,99 (s, 1H, H31);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\delta$ , p.p.m.): 150,16 (N—C31); MS ( $m/z$ ): 493 (100%,  $M^+$ ). Verbindung (4a): Schmp. 555–557 K; Ausbeute 57,9%;  $^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ , p.p.m.): 7,98 (s, 1H, H31);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\delta$ , p.p.m.): 150,13 (N—C31); MS ( $m/z$ ): 466 (100%,  $M^+$ ). Die NMR Spektren wurden in  $\text{CDCl}_3$  mit einem Varian Gerät 300 registriert, als interner Standard diente TMS. Die MS Spektren wurden mit einem Joel Gerät IMS-D 100 angefertigt.

## Verbindung (2a)

### Kristalldaten

$\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{NO}_3$   
 $M_r = 493,71$   
 Orthorhombisch  
 $P2_12_12_1$   
 $a = 6,8800(8) \text{ \AA}$   
 $b = 13,8033(9) \text{ \AA}$   
 $c = 29,389(2) \text{ \AA}$   
 $V = 2791,0(4) \text{ \AA}^3$   
 $Z = 4$   
 $D_x = 1,175 \text{ Mg m}^{-3}$   
 $D_m$  nicht gemessen

Cu  $K\alpha$  Strahlung

$\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$

Gitterparameter aus 51

Reflexen

$\theta = 14,0\text{--}29,5^\circ$

$\mu = 0,572 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293(2) \text{ K}$

Stäbchen

$0,48 \times 0,30 \times 0,24 \text{ mm}$

Farblos

### Datensammlung

Kuma Diffraction KM-4  
 Diffraktometer  
 $\omega/2\theta$  Abtastung  
 Absorptionskorrektur:  
 keine  
 5722 gemessene Reflexe  
 4980 unabhängige Reflexe  
 4645 Reflexe mit  
 $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,042$

$\theta_{\text{max}} = 70,19^\circ$

$h = -8 \rightarrow 7$

$k = 0 \rightarrow 16$

$l = 0 \rightarrow 35$

2 Kontrollreflexe

alle 100 Reflexen

Intensitätsschwankung:

2,9%

### Verfeinerung

Verfeinerung auf  $F^2$   
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,035$   
 $wR(F^2) = 0,103$   
 $S = 1,035$   
 4979 Reflexe  
 326 Parameter  
 H-Atome: mit geometrischen  
 Bedingungen  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0583P)^2 + 0,5074P]$  wobei  
 $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = -0,001$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,168 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,178 \text{ e \AA}^{-3}$

Extinktionskorrektur:

SHELXL93 (Sheldrick, 1993)

Extinktionskoeffizient:

0,0210 (7)

Atomformfaktoren aus

International Tables for  
 Crystallography (Bd C)

Absolute Konfiguration:

Flack (1983)

Flack-Parameter =  $-0,1(2)$

## Verbindung (4a)

### Kristalldaten

$\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{NO}_2$   
 $M_r = 465,72$   
 Monoklin  
 $P2_1$   
 $a = 6,5284(10) \text{ \AA}$   
 $b = 30,614(2) \text{ \AA}$   
 $c = 13,5481(10) \text{ \AA}$   
 $\beta = 101,31(1)^\circ$   
 $V = 2655,1(5) \text{ \AA}^3$   
 $Z = 4$   
 $D_x = 1,165 \text{ Mg m}^{-3}$   
 $D_m$  nicht gemessen

Cu  $K\alpha$  Strahlung

$\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$

Gitterparameter aus 41

Reflexen

$\theta = 14,5\text{--}30,0^\circ$

$\mu = 0,542 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293(2) \text{ K}$

Nadel

$0,52 \times 0,25 \times 0,19 \text{ mm}$

Farblos

## Datensammlung

Kuma Diffraction KM-4  
 Diffraktometer  
 $\omega/2\theta$  Abtastung  
 Absorptionskorrektur:  
 $\psi$  scan  
 $T_{\min} = 0,839$ ,  $T_{\max} = 0,902$   
 10013 gemessene Reflexe  
 9651 unabhängige Reflexe  
 8523 Reflexe mit  
 $I > 2\sigma(I)$

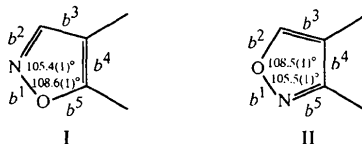
$R_{\text{int}} = 0,021$   
 $\theta_{\text{max}} = 70,31^\circ$   
 $h = -7 \rightarrow 7$   
 $k = -37 \rightarrow 37$   
 $l = 0 \rightarrow 16$   
 2 Kontrollreflexe  
 alle 100 Reflexen  
 Intensitätsschwankung:  
 3,2%

## Verfeinerung

Verfeinerung auf  $F^2$   
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,036$   
 $wR(F^2) = 0,105$   
 $S = 1,003$   
 9651 Reflexe  
 614 Parameter  
 H-Atome: mit geometrischen  
 Bedingungen  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0660P)^2$   
 $+ 0,3267P]$  wobei  
 $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = -0,022$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,189 \text{ e } \text{Å}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,164 \text{ e } \text{Å}^{-3}$   
 Extinktionskorrektur:  
 SHELXL93 (Sheldrick,  
 1993)  
 Extinktionskoeffizient:  
 0,00088 (12)  
 Atomformfaktoren aus  
*International Tables for*  
*Crystallography* (Bd C)  
 Absolute Konfiguration:  
 Flack (1983)  
 Flack-Parameter = 0,14 (17)

Tabelle 1. Vergleich der für (2a) und (4a) gefundenen Bindungslängen  $b^1$ – $b^5$  (Å) im Isoxazolring mit Literatur-Daten für die Ringsysteme I und II



	(2a)	(4a)	I†	II
		Molekül A	Molekül B	
$b^1$	1,421 (2)	1,416 (2)	1,419 (3)	1,415 (2)
$b^2$	1,298 (3)	1,295 (3)	1,307 (3)	1,312 (2)
$b^3$	1,415 (2)	1,420 (2)	1,418 (3)	1,427 (2)
$b^4$	1,334 (2)	1,344 (3)	1,346 (3)	1,354 (2)
$b^5$	1,351 (2)	1,347 (2)	1,359 (2)	1,352 (2)

† Mittelwerte von 54 Strukturen mit Ringsystem I bzw. 56 Strukturen mit Ringsystem II [CSD,  $R < 0,07$  (Allen *et al.*, 1993)].

Alle H-Atome wurden in (2a) und (4a) aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt und mit Hilfe eines Reitermodells verfeinert. Die H-Atome der Methylgruppen wurden als starre Gruppen betrachtet;  $U(\text{H}) = 1,1U_{\text{eq}}(\text{C})$ . Bei der Bestimmung der absoluten Konfiguration von (2a) bzw. (4a) wurden 2250 bzw. 4888 Friedel-Reflexenpaare ausgewertet.

Datensammlung für (2a) und (4a): *Kuma KM-4 Software* (Kuma Diffraction, 1991); Zellverfeinerung: *Kuma KM-4 Software*; Datenreduktion: *Kuma KM-4 Software*; Lösung der Strukturen: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985); Verfeinerung der Strukturen: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993); Molekülgrafik: *ORTEPII* (Johnson, 1976); Programm für die Herstellung von Veröffentlichungsmaterialien: *SHELXL93*.

Ergänzende Daten für diese Veröffentlichung können vom elektronischen Archiv des IUCr (Referenz: JZ1306) bezogen werden. Zugangsmöglichkeiten für diese Daten werden auf der dritten Umschlagseite beschrieben.

## Literatur

- Allen, F. H., Kennard, O. & Taylor, R. (1993). *Chem. Des. Autom. News*, **8**, 131.  
 Duax, W. L. & Norton, D. A. (1975). In *Atlas of Steroid Structures*. New York: Plenum Press.  
 Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.  
 Govardhan, Ch., Reddy, R. P., Ramaiah, T. S. & Rao, T. V. (1983). *J. Indian Chem. Soc.* pp. 858–860.  
 Gzella, A., Zaprutko, L. & Wrzeczono, U. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 1309–1312.  
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.  
 Kuma (1991). *Kuma KM-4 User's Guide*. Kuma Diffraction, Wrocław, Polen.  
 Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86, Program for the Solution of Crystal Structures*. Universität Göttingen, Deutschland.  
 Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93, Program for the Refinement of Crystal Structures*. Universität Göttingen, Deutschland.

*Acta Cryst.* (1999). **C55**, 1034–1037

## Dimorphism of 2,3,5,6-tetraphenylpyrazine

ROMUALD BARTNIK,<sup>a</sup> RENÉ FAURE<sup>b</sup> AND KRZYSZTOF GEBICKI<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Organic and Applied Chemistry, University of Lodz, Narutowicza 68, 90-136 Lodz, Poland, and <sup>b</sup>Chimie Analytique 2, LICAS, Bâtiment 305, Université Claude Bernard, Lyon 1, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne CEDEX, France. E-mail: faure@cismun.univ-lyon1.fr

(Received 21 December 1998; accepted 8 February 1999)

## Abstract

Two forms of 2,3,5,6-tetraphenylpyrazine (TPP), C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, have been crystallized. The first variety ( $\alpha$ ) is primitive monoclinic ( $P2_1/c$ ), in which the TPP molecule is centrosymmetric. The second variety ( $\beta$ ) is C-face-centred monoclinic ( $C2/c$ ) with two symmetry-independent molecules having binary axis symmetry, where in one of the molecules, the binary axis passes through the two N atoms of the pyrazine ring, while in the second molecule, the binary axis passes through the midpoints of the two C—C bonds of the pyrazine ring. In these two compounds, the phenyl rings are differently disposed, showing a wing-like conformation in the  $\alpha$  form and a propeller-like conformation for the two molecules in the  $\beta$  form. The rotations of the phenyl rings, given by the dihedral angles between the pyrazine