

Acétonylidène-3 Benzoyl-5 Phényl-2 Tétrahydro-1,2,3,4 Pyrazine, $C_{20}H_{18}N_2O_2$

PAR B. VIOSSAT

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

N. RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

ET Y. METTEY ET J.-M. VIERFOND

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

(Reçu le 7 février 1983, accepté le 13 octobre 1983)

Abstract. $M_r = 318.4$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 11.24$ (1), $b = 10.97$ (1), $c = 7.861$ (5) Å, $\alpha = 77.05$ (3), $\beta = 106.27$ (3), $\gamma = 119.47$ (3)°, $V = 806$ (3) Å³, $Z = 2$, $D_m = 1.35$, $D_x = 1.31$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 0.080$ mm⁻¹, $T = 294$ (1) K, $F(000) = 336$, $R = 0.046$ for 1604 independent reflections. The crystal structure consists of layers which spread out along the (001) planes. These layers are linked together by N–H...O hydrogen bonds. An intramolecular N–H...O hydrogen bond forms a pseudo-ring. Interatomic distances indicate there are two non-located orbitals in which part of the tetrahydropyrazine ring and part of the pseudo-ring, respectively, are involved.

Introduction. Le composé étudié a été préparé en faisant agir le phényllithium sur l'acétonylpyrazine et en condensant l'intermédiaire lithié formé avec le benzoate de méthyle. Le spectre de masse montre trois entités dont les masses molaires respectives sont de 318 (M_r), 275 ($M_r - COCH_3$) et 213 ($M_r - COC_6H_5$). Sur le spectre de RMN ¹H, on observe un singulet (1H) et un multiplet (1H) échangeables respectivement à 11,3 et à 8,2 p.p.m. et attribuables à des groupements OH ou NH. Le spectre de RMN ¹³C met en évidence à 195,72 et à 182,84 p.p.m. des atomes de carbone appartenant à des groupements cétoniques ou énoliques. A partir de ces données, il n'a pas été possible de choisir entre les différentes structures moléculaires que les réactions de préparation permettent d'envisager. C'est la raison pour laquelle l'étude par diffraction X a été entreprise. Les cristaux utilisés au cours de cette étude ont été obtenus en faisant recristalliser le produit dans le méthanol anhydre.

Partie expérimentale. Mesure de la masse volumique par flottaison. Cristal parallélépipédique, 0,12 × 0,18 ×

0,25 mm. Dimensions de la maille calculées avec 15 réflexions telles que $7,07 \leq \theta \leq 13,40$ °. Diffractomètre automatique Enraf–Nonius CAD-4. $0 \leq (\sin \theta)/\lambda \leq 0,617$ Å⁻¹. $-13 \leq h, k \leq 13$, $0 \leq l \leq 9$. Pas de corrections d'absorption. Réflexions standard 121, $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ et 013: $\sigma(F)/F$ moyen 0,024. 3186 réflexions indépendantes mesurées, 1604 réflexions observées [$I > 2\sigma(I)$]. Méthodes directes, programme MULTAN80 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Affinement basé sur les F , programme de Busing (1971). Atomes d'hydrogène liés aux atomes des cycles, coordonnées calculées avec le programme FINDH (Raymond, Corfield & Ibers, 1968). Autres atomes d'hydrogène localisés avec la série de Fourier des ΔF . $R_w = 0,039$, $w = 1/\sigma^2(F)$, $S = 1,39$ (6). $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 1,1$. Valeurs maximale et minimale de la densité électronique dans la différence Fourier finale 0,17 et $-0,16$ e Å⁻³. Coefficient d'extinction secondaire isotrope (Becker & Coppens, 1975), $g = 2,03$ (9) × 10⁻⁵ rad.

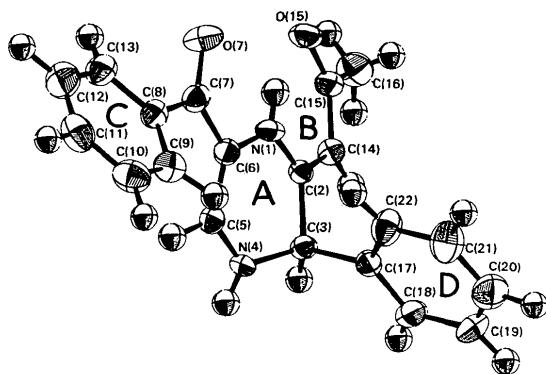
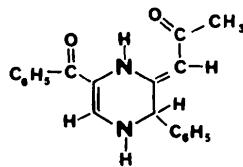


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule, numérotation des atomes et désignation des cycles. Cette figure a été réalisée avec le programme ORTEP (Johnson, 1965).

Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés des f' et f'' . Calcul des distances, des angles des liaisons et des angles de torsion: programme ORFFE (Busing, Martin & Levy, 1964). Distances des atomes aux plans moyens: programme NRC (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966).

Discussion. Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1.* Le Tableau 2 rassemble les principales distances interatomiques et les angles de liaison. La molécule représentée sur la Fig. 1 correspond à la formule ci-dessous.



Le cycle *A* (Fig. 1) est du type sofa. N(1), C(2), N(4), C(5) et C(6) sont dans le plan moyen *P*(1) calculé à partir de ces mêmes atomes ou sont extrêmement proches de ce plan, alors que C(3) en est éloigné de 0,435 (3) Å. Tous les atomes de ce cycle ont une hybridation sp^2 à l'exception de C(3) qui est centre d'asymétrie et présente une hybridation sp^3 .

Le contour polygonal N(1)C(2)C(14)C(15)O(15) est presque plan. La distance maximale des atomes qui le constituent au plan moyen correspondant [plan *P*(2)] s'observe pour C(15); elle est de 0,046 (3) Å. Ce contour polygonal forme, grâce à la liaison hydrogène intramoléculaire N(1)–H(N1)…O(15), le pseudo-cycle hexagonal *B*. La distance de H(N1) à *P*(2) [0,10 (5) Å] est du même ordre que l'incertitude correspondante. L'angle dièdre *P*(1)*P*(2) mesure environ 17°.

C(7) et C(8) sont très proches de *P*(1) et sensiblement dans le plan du noyau *C* [plan *P*(3)]. Il en résulte que la valeur de l'angle de torsion C(6)–C(7)–C(8)–C(9) [36,5 (5)°] indique approximativement les positions relatives de *P*(1) et de *P*(3). Les dièdres formés par *P*(1) avec *P*(3) d'une part et avec le plan moyen du noyau *D* [plan *P*(4)] d'autre part sont voisins respectivement de 42 et de 87°. L'orientation du noyau *D* par rapport au cycle *A* est aussi donnée par la valeur de l'angle de torsion C(2)–C(3)–C(17)–C(22) [55,0 (5)°].

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène, des angles de torsion, des longueurs des liaisons C–H et N–H, des distances intermoléculaires et les données des plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38961: 15 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 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température équivalents et écarts-type

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
N(1)	0,5106 (3)	0,1698 (3)	0,0782 (3)	2,6 (2)
C(2)	0,3788 (3)	0,1286 (3)	-0,0079 (4)	2,4 (2)
C(3)	0,3534 (3)	0,1500 (3)	-0,2098 (4)	2,5 (2)
N(4)	0,4555 (3)	0,1323 (3)	-0,2708 (3)	2,7 (2)
C(5)	0,5844 (3)	0,1696 (3)	-0,1750 (4)	2,7 (3)
C(6)	0,6204 (3)	0,1976 (3)	-0,0032 (4)	2,4 (2)
C(7)	0,7531 (3)	0,2340 (3)	0,1154 (4)	2,8 (3)
O(7)	0,7633 (2)	0,2270 (3)	0,2780 (3)	4,0 (2)
C(8)	0,8807 (3)	0,2789 (3)	0,0441 (4)	2,7 (3)
C(9)	0,9043 (4)	0,3601 (3)	-0,1181 (5)	3,4 (3)
C(10)	1,0292 (4)	0,4057 (4)	-0,1713 (5)	4,0 (3)
C(11)	1,1300 (4)	0,3708 (4)	-0,0627 (6)	4,3 (3)
C(12)	1,1087 (4)	0,2925 (4)	0,0989 (5)	4,3 (3)
C(13)	0,9850 (3)	0,2469 (4)	0,1533 (5)	3,5 (3)
C(14)	0,2677 (3)	0,0736 (3)	0,0760 (4)	2,8 (3)
C(15)	0,2793 (3)	0,0450 (3)	0,2631 (4)	2,9 (3)
O(15)	0,3949 (2)	0,0835 (2)	0,3689 (3)	3,5 (2)
C(16)	0,1484 (4)	-0,0342 (4)	0,3373 (6)	4,1 (3)
C(17)	0,3541 (3)	0,2912 (3)	-0,2819 (4)	2,5 (2)
C(18)	0,2395 (4)	0,2948 (4)	-0,4022 (5)	3,7 (3)
C(19)	0,2396 (5)	0,4264 (4)	-0,4662 (5)	4,7 (4)
C(20)	0,3520 (5)	0,5496 (4)	-0,4100 (5)	4,5 (4)
C(21)	0,4648 (4)	0,5437 (4)	-0,2915 (6)	4,5 (3)
C(22)	0,4667 (4)	0,4155 (3)	-0,2259 (5)	3,9 (3)

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

N(1)–C(2)	1,333 (4)	C(7)–O(7)	1,239 (4)	C(15)–O(15)	1,253 (4)
N(1)–C(6)	1,418 (5)	C(7)–C(8)	1,499 (5)	C(15)–C(16)	1,502 (6)
C(2)–C(3)	1,517 (4)	C(8)–C(9)	1,392 (5)	C(17)–C(18)	1,381 (5)
C(2)–C(14)	1,378 (5)	C(8)–C(13)	1,393 (5)	C(17)–C(22)	1,384 (4)
C(3)–N(4)	1,467 (6)	C(9)–C(10)	1,393 (6)	C(18)–C(19)	1,418 (7)
C(3)–C(17)	1,522 (5)	C(10)–C(11)	1,376 (6)	C(19)–C(20)	1,376 (5)
N(4)–C(5)	1,334 (4)	C(11)–C(12)	1,374 (6)	C(20)–C(21)	1,368 (6)
C(5)–C(6)	1,356 (5)	C(12)–C(13)	1,386 (6)	C(21)–C(22)	1,393 (6)
C(6)–C(7)	1,434 (4)	C(14)–C(15)	1,416 (5)	N(1)–O(15)	2,701 (4)
C(2)–N(1)–C(6)	123,8 (3)	C(8)–C(9)–C(10)	120,3 (4)		
N(1)–C(2)–C(3)	116,8 (3)	C(9)–C(10)–C(11)	119,9 (4)		
N(1)–C(2)–C(14)	123,8 (3)	C(10)–C(11)–C(12)	120,4 (4)		
C(3)–C(2)–C(14)	119,4 (3)	C(11)–C(12)–C(13)	120,2 (4)		
C(2)–C(3)–N(4)	109,5 (3)	C(12)–C(13)–C(8)	120,3 (3)		
C(2)–C(3)–C(17)	111,7 (3)	C(2)–C(14)–C(15)	123,9 (3)		
N(4)–C(3)–C(17)	112,4 (3)	C(14)–C(15)–O(15)	122,3 (3)		
C(3)–N(4)–C(5)	121,0 (3)	C(14)–C(15)–C(16)	118,8 (3)		
N(4)–C(5)–C(6)	122,5 (4)	O(15)–C(15)–C(16)	118,9 (3)		
C(5)–C(6)–N(1)	116,7 (3)	C(3)–C(17)–C(18)	119,5 (3)		
C(5)–C(6)–C(7)	128,0 (4)	C(3)–C(17)–C(22)	120,9 (3)		
N(1)–C(6)–C(7)	114,7 (3)	C(18)–C(17)–C(22)	119,6 (3)		
C(6)–C(7)–O(7)	120,5 (3)	C(17)–C(18)–C(19)	119,2 (3)		
C(6)–C(7)–C(8)	120,3 (3)	C(18)–C(19)–C(20)	120,8 (4)		
O(7)–C(7)–C(8)	119,3 (3)	C(19)–C(20)–C(21)	119,0 (4)		
C(7)–C(8)–C(9)	123,2 (3)	C(20)–C(21)–C(22)	121,2 (3)		
C(7)–C(8)–C(13)	117,7 (3)	C(21)–C(22)–C(17)	120,2 (4)		
C(9)–C(8)–C(13)	118,9 (4)	N(1)–H(N1)…O(15)	132 (5)		

Les chaînes N(1)C(2)C(14)C(15)O(15) et N(4)C(5)C(6)C(7)O(7) ne diffèrent que par leurs formes. Elles contiennent la même séquence d'atomes et, dans les deux cas, deux atomes homologues présentent la même hybridation et sont séparés de leurs voisins immédiats par des distances pratiquement identiques. On observe aussi que ces distances sont relativement proches de leurs homologues respectives dans la pyridine (Bak, Hansen & Rastrup-Andersen, 1954). Il semble donc que l'on puisse admettre l'existence d'orbitales délocalisées s'étendant sur

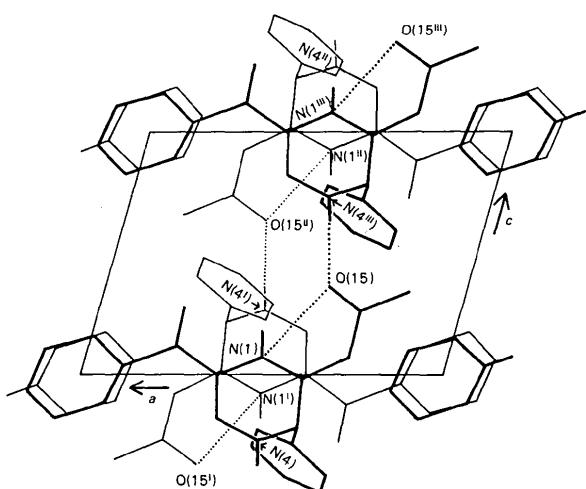


Fig. 2. Projection des molécules sur la face (010). Les liaisons hydrogène sont représentées en pointillé. (i) $1 - x, -y, -z$; (ii) $1 - x, -y, 1 - z$; (iii) $x, y, 1 + z$.

chacune des deux chaînes. Participent à ces orbitales, les doublets libres des atomes d'azote, les électrons π des groupements carbonyle et un électron de chacun des autres atomes de carbone. La liaison C(6)—N(1) [1,418 (5) Å], légèrement plus courte que la liaison 'simple' C(3)—N(4) [1,467 (6) Å], possède un caractère π très partiel. Les orbitales délocalisées dont il a été question précédemment interviennent peu dans cette liaison, ce qui peut s'expliquer par l'angle que font entre eux les plans P(1) et P(2).

Dans les noyaux C et D, les distances entre deux atomes de carbone voisins sont comprises entre 1,368 et 1,418 Å et admettent pour longueur moyenne

1,386 Å. La longueur de la liaison C(7)—C(8) [1,499 (5) Å] est comparable aux longueurs généralement observées pour les liaisons Csp^2 — Csp^2 . Il n'y a donc pas d'interaction entre l'orbitale délocalisée de la chaîne N(4)C(5)C(6)C(7)O(7) et celle du noyau C.

La Fig. 2 montre que la structure est formée de couches de molécules dont les positions moyennes sont les plans (001). A l'intérieur d'une couche, la cohésion est due à des interactions de van der Waals. Entre deux couches consécutives, on a aussi la liaison hydrogène N(4)—H(N4)…O(15^{IV}). O(15^{IV}) se déduit de O(15) par la transformation $x, y, z \rightarrow x, y, -1 + z$. La distance N(4)—O(15^{IV}) est égale à 2,831 (4) Å et l'angle N(4)—H(N4)…O(15^{IV}) vaut 167 (5)°.

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. Utrecht: Oosthoek.
- BAK, B., HANSEN, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1954). *J. Chem. Phys.* **22**, 2013–2017.
- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst. A* **31**, 417–425.
- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst. A* **27**, 683–684.
- 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). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). MULTAN80. 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.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1362–1373.

SHORT COMMUNICATION

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 334

Structure of 1-(5'-O-acetyl-2',3'-O-isopropylidene- β -D-ribofuranosyl)-5-ditosylaminoimidazole-4-carbonitrile, C₂₈H₃₀N₄O₉S₂

By K. KITAMURA, H. MIZUNO, S. SUGIO, N. OKABE, M. IKEHARA and K. TOMITA, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Osaka University, 1–6 Yamada-oka, Suita, Osaka 565, Japan

(Received 5 December 1983)

Abstract

In Kitamura, Mizuno, Sugio, Okabe, Ikehara & Tomita [*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 1551–1553] the y coordinate of N(1) was held fixed to define the origin.

The *Abstract* includes all relevant information.