

Busing, Martin & Levy (1962); distances, angles et plans moyens série N.R.C. de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966).

L'auteur remercie M le Professeur Conia de lui avoir proposé cette étude.

Références

AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *World List of Crystallographic Computer Programs*. 2nd ed., Appendix, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

CONIA, J. M. (1966). *Ind. Chim. Belge*, **31**, 981-992.
 CONIA, J. M. & SALAÜN, J. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2751-2754.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). Dans *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 32. Oxford: Pergamon Press.
 GOPALAKRISHNA, E. M., COOPER, A. & NORTON, D. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 639-647.
 HANSON, A. W. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 124-127.
International Tables for X-ray Crystallography. (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 RICHE, C. (1966). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **262**, 272-274.
 SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. London: The Chemical Society.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 590

Structure Cristalline et Moléculaire du Sel de n-Butyl-4 Diphényl-1,2 Dioxo-3,5 Pyrazolidine-1,2 et de N-Méthyl Pipérazine

PAR J. TOUSSAINT, O. DIDEBERG ET L. DUPONT

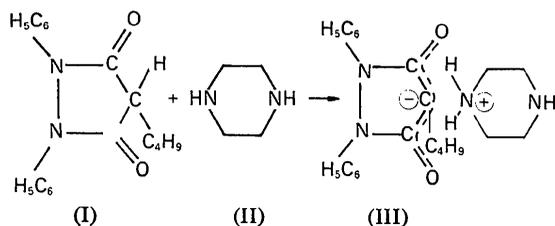
Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique, Université de Liège au Sart Tilman, B 4000 Liège, Belgique

(Reçu le 24 septembre 1973, accepté le 17 octobre 1973)

The crystal and molecular structure of *N*-methylpyrazinobutazone has been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/n$, with $a = 10.333$, $b = 21.302$, $c = 10.896$ Å; $\beta = 103.65^\circ$, $Z = 2$. The structure was solved by direct methods. The parameters were refined by a block-diagonal least-squares method. The hydrogen atoms were included in the refinement. The final R value is 0.061 for the 2581 reflexions considered observed. The different bond distances and angles are in good agreement with the expected values. This salt can be considered as an ion transfer complex (proton transfer). Cohesion of the crystal is due to electrostatic attraction reinforced by hydrogen bonds (between the oxygens of the phenylbutazone anions and the nitrogen atom of the *N*-methylpiperazinium cations) and to van der Waals interactions. The *N*-methylpiperazine ion has the 'chair' configuration with a symmetry plane passing through the N atoms and perpendicular to the plane formed by the carbon atoms. The plane of the pentagonal heterocycle is slightly distorted around the binary axis joining carbon C(14) and the middle point of N(1)-N(2).

Introduction

La n-butyl-4 diphényl-1,2 dioxo-3,5 pyrazolidine-1,2 désignée en chimie pharmaceutique sous le nom de phénylbutazone (I) est un monoacide faible, le proton 4 étant rendu labile par la présence des fonctions cétoniques en 3 et 5. Elle forme notamment avec la pipérazine (II) deux composés dont l'un, le sel simple, dénommé pyrazinobutazone par Huet *et al.* (1970) correspond d'après ces auteurs à la structure développée (III).



L'autre composé est le sel double dans lequel la pipérazine utilise sa deuxième fonction aminée pour fixer une molécule supplémentaire de phénylbutazone. La pyrazinobutazone possède des propriétés anti-inflammatoires et anti-rhumatismales intéressantes. De ce fait, elle nous a paru mériter une étude structurale approfondie.

Dans le cadre de cette recherche, nous avons été amenés à nous intéresser à des composés apparentés notamment au produit résultant de la réaction de la phénylbutazone sur la *N*-méthylpipérazine. On obtient ainsi la formation du seul sel simple que nous désignerons par *N*-méthylpyrazinobutazone et qui diffère de la pyrazinobutazone (III) par le remplacement dans celle-ci de l'hydrogène aminé 4 par un groupe méthyle.

Données expérimentales

La *N*-méthylpyrazinobutazone étudiée dans cette note a été préparée par les Services de Recherche de la

Firme SERESCI (Bruxelles). Par évaporation lente de sa solution dans l'alcool éthylique, on obtient des cristaux isométriques pouvant atteindre 2 mm de dimension et appartenant au système monoclinique. Le faciès observé est $\{010\}$, $\{101\}$. L'échantillon choisi avait 0,2 mm de côté. Les données cristallographiques sont reprises dans le Tableau 1.

Tableau 1. *Données cristallographiques*

$C_{24}H_{32}O_2N_4$	
Monoclinique	
$P2_1/n$	
z	4
a	10,333 (3) Å
b	21,302 (6)
c	10,896 (3)
β	103,65 (3)°
V	2330,62 Å ³
$\lambda(\text{Cu } K\alpha)$	1,5418 Å
D_m	1,172 g cm ⁻³
D_x	1,164 g cm ⁻³
$F(000)$	880
μ	6,04 cm ⁻¹
Poids moléculaire	408,55

Les intensités de 3438 réflexions indépendantes ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre à 4 cercles Hilger et Watts; parmi celles-ci, 2581 ont été considérées comme observées [$I > 2\sigma(I)$]. Les principales caractéristiques des mesures sont données dans le Tableau 2. Les valeurs des intensités des différents blocs de mesures ont été corrélées et remises à échelle, puis corrigées

des facteurs de polarisation et de Lorentz; elles n'ont pas été corrigées de l'absorption.

Tableau 2. *Caractéristiques des mesures*

Rayonnement:	Cu $K\alpha = 1,5418$ Å
Balayage $\omega/2\theta$:	$\theta < 35^\circ$ 50 pas
	$\theta < 55^\circ$ 65 pas
	$\theta < 75^\circ$ 90 pas
Temps de mesure du fond continu:	10 s
Temps de mesure d'un pas:	1 s
Compteur à scintillation	

Détermination et affinement de la structure

La structure a été déterminée par méthode directe en utilisant le programme *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson (1971). Parmi les huit solutions fournies par le calcul, une avait une valeur très élevée du critère ABS FOM. La synthèse de Fourier correspondante, calculée avec les 455 E_{hkl} les plus élevés, a fourni les positions des 30 atomes non hydrogène de la structure. Le facteur $R = (\sum ||F_o| - |F_c||) / (\sum |F_o|)$ initial était égal à 0,26. L'affinement des paramètres avec les facteurs de température isotrope a réduit la valeur du facteur R à 0,14. Une synthèse de Fourier-différence a fait apparaître alors les positions des atomes H. L'affinement a été poursuivi en introduisant les positions des atomes H et les facteurs de température anisotropes des atomes non hydrogène. Après quelques cycles, les atomes H ont été gardés fixes pendant l'affinement des autres

Tableau 3. *Coordonnées et paramètres d'agitation thermique des atomes non hydrogène, avec leurs déviations standard ($\times 10^4$)*

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
C(1)	-753 (3)	2051 (1)	4367 (3)	70 (3)	17 (1)	76 (3)	0 (2)	32 (5)	-7 (2)
C(2)	-1084 (4)	2241 (1)	5482 (3)	85 (4)	23 (1)	81 (3)	6 (2)	67 (6)	7 (3)
C(3)	-2198 (4)	2613 (2)	5425 (3)	108 (5)	27 (1)	106 (4)	0 (3)	110 (7)	15 (3)
C(4)	-2971 (4)	2804 (2)	4281 (4)	88 (4)	29 (1)	142 (5)	28 (3)	101 (7)	27 (3)
C(5)	-2654 (4)	2618 (2)	3175 (4)	79 (4)	28 (1)	112 (4)	28 (3)	31 (7)	6 (3)
C(6)	-1567 (3)	2234 (2)	3218 (3)	76 (4)	27 (1)	76 (3)	5 (3)	38 (6)	-4 (3)
C(7)	368 (3)	901 (1)	6023 (3)	82 (4)	15 (1)	86 (3)	-3 (2)	57 (5)	1 (2)
C(8)	934 (4)	679 (2)	7241 (3)	101 (4)	21 (1)	95 (3)	8 (3)	59 (6)	8 (3)
C(9)	318 (4)	192 (2)	7723 (4)	142 (6)	21 (1)	119 (4)	26 (3)	99 (8)	14 (3)
C(10)	-860 (4)	-61 (2)	7042 (4)	132 (5)	21 (1)	151 (5)	13 (3)	134 (8)	-6 (3)
C(11)	-1435 (4)	172 (2)	5858 (4)	94 (4)	20 (8)	141 (4)	-15 (3)	76 (7)	-12 (3)
C(12)	-827 (3)	655 (1)	5337 (3)	73 (3)	19 (1)	97 (3)	-12 (2)	47 (5)	-2 (3)
C(13)	1363 (3)	1870 (1)	3734 (3)	82 (4)	18 (1)	70 (3)	-11 (2)	53 (5)	-2 (2)
C(14)	2580 (3)	1655 (1)	4434 (3)	64 (3)	19 (1)	94 (3)	-7 (2)	59 (6)	-4 (2)
C(15)	2402 (3)	1355 (1)	5511 (3)	69 (3)	16 (1)	89 (3)	-7 (2)	28 (5)	-2 (2)
C(16)	3889 (4)	1702 (2)	4067 (4)	90 (4)	29 (1)	118 (1)	21 (3)	82 (7)	5 (3)
C(17)	4228 (5)	1074 (2)	3465 (6)	139 (6)	35 (1)	241 (8)	1 (5)	251 (12)	14 (4)
C(18)	5505 (6)	1064 (3)	3093 (6)	168 (8)	35 (1)	270 (9)	10 (6)	199 (14)	14 (5)
C(19)	5811 (7)	467 (3)	2517 (7)	275 (11)	34 (2)	288 (10)	2 (6)	263 (18)	56 (7)
C(20)	6629 (4)	1243 (2)	7331 (3)	97 (4)	28 (1)	88 (3)	-13 (3)	44 (6)	4 (3)
C(21)	7924 (3)	1387 (2)	8252 (3)	76 (4)	28 (1)	92 (3)	0 (3)	64 (6)	9 (3)
C(22)	6826 (4)	1485 (2)	9940 (3)	104 (4)	26 (1)	84 (3)	1 (3)	62 (6)	3 (3)
C(23)	5497 (4)	1344 (2)	9064 (3)	91 (4)	27 (1)	105 (4)	2 (3)	80 (6)	1 (3)
C(24)	9178 (4)	1288 (2)	10393 (4)	98 (5)	32 (1)	113 (4)	12 (3)	9 (7)	7 (4)
N(1)	364 (3)	1667 (1)	4363 (2)	73 (3)	20 (1)	68 (2)	6 (2)	38 (4)	4 (2)
N(2)	1036 (3)	1395 (1)	5531 (2)	63 (3)	20 (1)	71 (2)	3 (2)	24 (4)	-1 (2)
N(3)	5506 (3)	1542 (1)	7752 (3)	76 (3)	25 (1)	92 (3)	-8 (2)	33 (5)	2 (2)
N(4)	7887 (3)	1169 (1)	9515 (3)	91 (3)	22 (1)	95 (3)	3 (2)	40 (5)	8 (2)
O(1)	1067 (2)	2194 (1)	2750 (2)	91 (3)	26 (1)	76 (2)	10 (2)	66 (4)	5 (2)
O(2)	3221 (2)	1078 (1)	6376 (2)	73 (3)	23 (1)	111 (2)	14 (2)	11 (4)	1 (2)

paramètres. Le R final est égal à 0,061. La plupart des calculs ont été effectués au moyen des programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966). Les affinements ont été effectués en utilisant l'approximation des blocs diagonaux (9×9). La fonction à minimiser $\sum w(F_o - F_c)^2$ était pondérée suivant le schéma de Cruickshank (1961).

Les facteurs de diffusion sont ceux proposés par Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964).*

Description de la structure

La Fig. 1 montre la projection (010) de l'unité asymétrique du cristal formée de l'anion diphenylbutazone et du cation N -méthylpipérazinium. La numérotation des différents atomes y est indiquée tandis que leurs coordonnées et les paramètres d'agitation thermique sont donnés dans les Tableaux 3 et 4.

Tableau 4. Coordonnées des atomes d'hydrogène avec leurs déviations standard ($\times 10^4$)

	x	y	z
H(2)	- 52 (5)	209 (2)	628 (4)
H(3)	-242 (5)	270 (2)	619 (5)
H(4)	-378 (6)	307 (3)	423 (5)
H(5)	-326 (5)	277 (2)	224 (4)
H(6)	-130 (5)	209 (2)	243 (4)
H(8)	187 (4)	86 (2)	776 (4)
H(9)	82 (5)	4 (2)	860 (4)
H(10)	-129 (5)	-45 (2)	740 (4)
H(11)	-223 (5)	2 (2)	529 (4)
H(12)	-124 (5)	78 (2)	449 (4)
H(161)	466 (5)	183 (2)	481 (4)
H(162)	391 (5)	199 (2)	347 (4)
H(171)	416 (5)	59 (2)	388 (4)
H(172)	385 (5)	94 (2)	248 (4)
H(181)	630 (5)	120 (2)	350 (4)
H(182)	529 (5)	140 (2)	260 (4)
H(191)	509 (5)	24 (2)	292 (4)
H(192)	660 (5)	16 (2)	281 (4)
H(193)	502 (5)	40 (2)	188 (4)
H(201)	662 (5)	144 (2)	648 (4)
H(202)	645 (5)	73 (2)	728 (4)
H(211)	863 (5)	116 (2)	801 (4)
H(212)	809 (5)	188 (2)	826 (4)
H(221)	698 (5)	202 (2)	995 (4)
H(222)	679 (5)	137 (2)	1089 (4)
H(231)	531 (5)	85 (2)	894 (4)
H(232)	481 (5)	158 (2)	931 (4)
H(241)	998 (5)	101 (2)	1011 (4)
H(242)	940 (5)	176 (2)	1043 (4)
H(243)	916 (5)	110 (2)	1125 (4)
H(31)	461 (5)	141 (2)	731 (4)
H(32)	533 (5)	204 (2)	780 (4)

La Fig. 2 montre la projection (100) de l'unité asymétrique et sa correspondante par rapport au plan de

* Les valeurs finales des facteurs de structures calculés et observés ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division comme Supplementary Publication No. SUP 30258 (19 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

symétrie n de hauteur $y = \frac{1}{4}$; elle montre les liaisons hydrogène formées par l'azote N(3) avec les oxygènes O(2) et O(1) appartenant à deux anions différents équivalents par rapport au plan de symétrie n . La Fig. 3 est une vue en perspective de l'unité asymétrique.

Les valeurs des longueurs et des angles des liaisons intramoléculaires sont reprises dans les Tableaux 5 et 6.

Les équations des principaux plans moyens avec les distances des atomes à ces plans et les angles entre plans sont donnés dans les Tableaux 7, 8 et 9. Les angles de torsion sont donnés dans le Tableau 10.

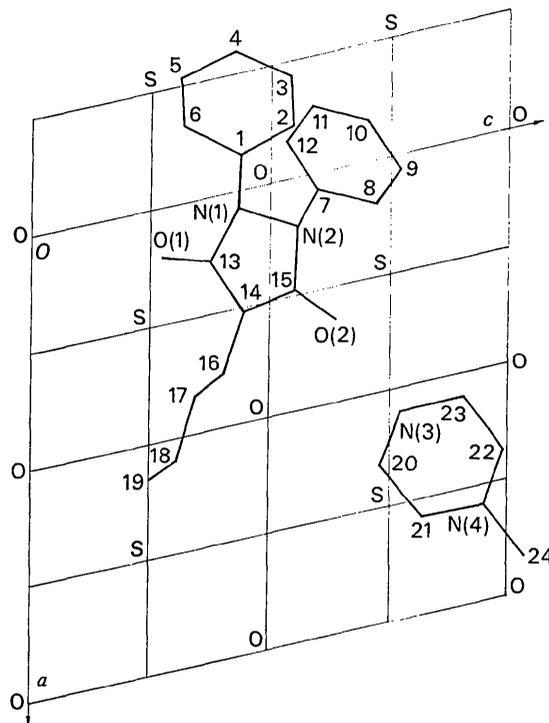


Fig. 1. Projection (010) de l'unité asymétrique.

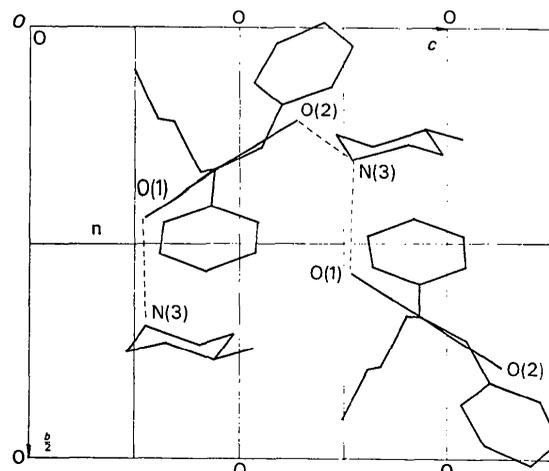


Fig. 2. Projection (100) de l'unité asymétrique et son équivalente par le plan de symétrie.

Tableau 5. Longueurs des liaisons intramoléculaires (< 2 Å) avec leurs déviations standard (Å)

Phényle 1		Phényle 2	
C(1)—C(2)	1,398 (5)	C(7)—C(8)	1,400 (5)
C(1)—C(6)	1,390 (5)	C(7)—C(12)	1,386 (5)
C(2)—C(3)	1,386 (5)	C(8)—C(9)	1,383 (5)
C(3)—C(4)	1,375 (5)	C(9)—C(10)	1,378 (6)
C(4)—C(5)	1,379 (6)	C(10)—C(11)	1,379 (6)
C(5)—C(6)	1,381 (5)	C(11)—C(12)	1,395 (5)
C(2)—H(2)	0,98 (4)	C(8)—H(8)	1,07 (5)
C(3)—H(3)	0,94 (5)	C(9)—H(9)	1,03 (5)
C(4)—H(4)	1,00 (6)	C(10)—H(10)	1,07 (5)
C(5)—H(5)	1,11 (5)	C(11)—H(11)	0,96 (5)
C(6)—H(6)	1,01 (5)	C(12)—H(12)	0,96 (5)
C(1)—N(1)	1,415 (4)	C(7)—N(2)	1,431 (4)
Hétérocycle			
C(13)—N(1)	1,435 (4)	C(15)—N(2)	1,419 (4)
C(13)—C(14)	1,386 (5)	C(15)—C(14)	1,386 (5)
C(13)—O(1)	1,250 (4)	C(15)—O(2)	1,256 (4)
N(1)—N(2)	1,421 (4)		
Chaîne butyle			
C(14)—C(16)	1,501 (5)	C(17)—C(18)	1,470 (8)
C(16)—C(17)	1,564 (7)	C(18)—C(19)	1,485 (9)
C(16)—H(161)	1,03 (5)	C(16)—H(162)	0,90 (5)
C(17)—H(171)	1,14 (5)	C(17)—H(172)	1,09 (5)
C(18)—H(181)	0,88 (5)	C(18)—H(182)	0,90 (5)
C(19)—H(191)	1,07 (5)	C(19)—H(192)	1,04 (5)
C(19)—H(193)	0,95 (5)		
Ion <i>N</i> -méthylpipérazinium			
C(20)—N(3)	1,489 (5)	C(23)—N(3)	1,492 (5)
C(20)—C(21)	1,503 (5)	C(23)—C(22)	1,506 (5)
C(21)—N(4)	1,461 (4)	C(22)—N(4)	1,452 (5)
C(24)—N(4)	1,468 (5)		
C(20)—H(201)	1,01 (5)	C(20)—H(202)	1,11 (5)
C(21)—H(211)	0,96 (5)	C(21)—H(212)	1,06 (5)
C(22)—H(221)	1,15 (5)	C(22)—H(222)	1,07 (5)
C(23)—H(231)	1,07 (5)	C(23)—H(232)	0,96 (5)
N(3)—H(31)	0,98 (5)	N(3)—H(32)	1,08 (5)

Description et discussion de la structure moléculaire

Les ions phénylbutazone et *N*-méthylpipérazinium occupent des positions générales dans la maille élémentaire. Tous les paramètres géométriques moléculaires sont donc mesurés séparément et renseignent sur la symétrie éventuelle de certains groupements atomiques.

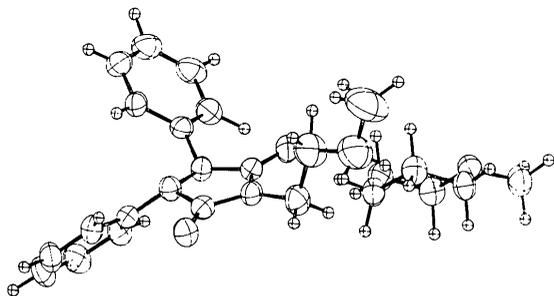


Fig. 3. Vue en perspective de l'unité asymétrique. Chaque atome est représenté par son ellipsoïde de vibration thermique à 50 % de probabilité.

Le cation *N*-méthylpipérazinium

Ce cation a une structure 'en chaise' et possède un plan de symétrie *m* passant par N(3)—N(4) et perpendiculaire au plan des atomes de carbone C(20), C(21), C(22), C(23).

Tous les angles de liaisons entre atomes du cycle sont très proches de 110° (Tableau 6). Il en est de même pour tous les angles formés autour de chaque atome de carbone et N(4). L'accord moins bon pour l'azote quadricovalent N(3) est encore satisfaisant.

Signalons que dans le bichlorhydrate de pipérazine, Rérat (1960) observe la symétrie $\bar{1}$ pour l'ion pipérazinium(+2) avec la liaison C—C de 1,527 Å* et les liaisons C—N de 1,490* et 1,509*.

Dans l'hexahydrate de pipérazine, Schwarzenbach (1968) trouve la symétrie *2/m* avec une liaison C—C de 1,491 (5) et C—N de 1,458 (4) Å.

Dans les deux cas, tous les angles sont voisins de 110°. L'absence de centre de symétrie dans l'ion *N*-méthylpipérazinium étudié dans cette note provient de la différence entre l'azote N(3) quadricovalent et l'azote N(4) tricovalent.

* L'auteur n'indique pas l'écart standard.

Tableau 6. Angles des liaisons intramoléculaires avec leurs déviations standard

Phényle 1	
C(2)—C(1)—C(6)	118,8 (3)°
C(3)—C(2)—C(1)	119,9 (3)
C(4)—C(3)—C(2)	120,6 (4)
C(5)—C(4)—C(3)	120,0 (4)
C(6)—C(5)—C(4)	120,0 (4)
C(1)—C(6)—C(5)	120,8 (3)
C(1)—C(2)—H(2)	118 (2)
H(2)—C(2)—C(3)	123 (2)
C(2)—C(3)—H(3)	117 (3)
H(3)—C(3)—C(4)	122 (3)
C(3)—C(4)—H(4)	121 (3)
H(4)—C(4)—C(5)	119 (3)
C(4)—C(5)—H(5)	121 (2)
H(5)—C(5)—C(6)	119 (2)
C(5)—C(6)—H(6)	122 (3)
H(6)—C(6)—C(1)	117 (3)
C(6)—C(1)—N(1)	118,7 (3)
Phényle 2	
C(8)—C(7)—C(12)	120,2 (3)°
C(9)—C(8)—C(7)	119,1 (3)
C(10)—C(9)—C(8)	121,1 (4)
C(11)—C(10)—C(9)	119,5 (4)
C(12)—C(11)—C(10)	120,7 (4)
C(7)—C(12)—C(11)	119,2 (3)
C(7)—C(8)—H(8)	120 (2)
H(8)—C(8)—C(9)	121 (2)
C(8)—C(9)—H(9)	114 (3)
H(9)—C(9)—C(10)	124 (3)
C(9)—C(10)—H(10)	120 (3)
H(10)—C(10)—C(11)	120 (3)
C(10)—C(11)—H(11)	127 (3)
H(11)—C(11)—C(12)	112 (3)
C(11)—C(12)—H(12)	117 (3)
H(12)—C(12)—C(7)	123 (3)
C(12)—C(7)—N(2)	121,5 (3)
N(2)—C(7)—C(8)	118,2 (3)

La distance moyenne de 1,490 Å pour C-N(3) est à comparer avec celle de 1,500 Å trouvée par Rérat dans l'ion pipérazinium(+2) tandis que la distance moyenne de 1,455 Å pour C-N(4) est à comparer avec celle de 1,458 Å dans l'hexahydrate de pipérazine étudiée par Schwarzenbach.

Comme on le voit dans la Fig. 3, l'atome N(3) forme une liaison hydrogène équatoriale (2,670 Å) avec l'oxygène O(2) de l'ion phénylbutazone de la même unité asymétrique et une liaison hydrogène axiale (2,753 Å) avec l'oxygène O(1) équivalent par le plan *n*.

L'anion phénylbutazone

A l'exception des carbones C(17), C(18) et C(19) de la chaîne butyle, l'ensemble des atomes de cet ion possède un axe de symétrie binaire passant par C(14) et le milieu de la liaison N(1)-N(2). Toutes les distances interatomiques angles de liaison et de torsion de l'hétérocycle (oxygènes y compris) respectent cette symétrie avec une bonne précision. L'accord est moins bon en ce qui concerne la relation entre les cycles benzéniques.

La chaîne butyle est simple et située dans un plan qui passe par l'axe binaire et est très approximativement perpendiculaire au plan moyen du cycle pentagonal.

Ayant caractérisé la forme générale de l'ion, précisons maintenant chaque groupement en particulier. Le cycle proche d'un plan ne l'est pas rigoureusement, il est légèrement tordu autour de l'axe binaire comme l'indique la Fig. 4. Les atomes C(1) et C(7) s'écartent très fort du plan moyen.

Les liaisons émanant de chacun des atomes de carbone C(13), C(14) et C(15) sont coplanaires ce qui indique le caractère *sp*² de l'hybridation de ces atomes. Cependant les 3 plans ne coïncident pas; par suite de torsions autour des liaisons C(13)-C(14) et C(14)-C(15) ils font entre eux des angles de quelques degrés.

Les liaisons autour des atomes d'azote ne sont pas coplanaires; elles forment des tétraèdres aplatis dans la direction de la normale au plan des atomes liés à l'azote.

L'angle dièdre C(13)-N(1)-N(2)-C(15) de -8,2° est

Tableau 6 (suite)

Hétérocycle			
C(1)—N(1)—C(13)	120,4 (3)°	C(7)—N(2)—C(15)	122,1 (3)°
C(1)—N(1)—N(2)	117,4 (2)	C(7)—N(2)—N(1)	117,3 (2)
N(2)—N(1)—C(13)	107,2 (2)	N(1)—N(2)—C(15)	106,8 (2)
N(1)—C(13)—O(1)	121,2 (3)	N(2)—C(15)—O(2)	120,9 (3)
N(1)—C(13)—C(14)	107,4 (3)	N(2)—C(15)—C(14)	108,5 (3)
O(1)—C(13)—C(14)	131,4 (3)	O(2)—C(15)—C(14)	130,7 (3)
C(13)—C(14)—C(16)	126,1 (3)	C(15)—C(14)—C(16)	124,3 (3)
C(13)—C(14)—C(15)	109,5 (3)	C(14)—C(16)—C(17)	111,1 (3)
C(16)—C(17)—C(18)	115,6 (4)	C(17)—C(18)—C(19)	115,1 (5)
Ion <i>N</i> -méthylpipérazinium			
N(3)—C(20)—C(21)	110,0 (3)°	N(3)—C(23)—C(22)	109,9 (3)°
C(20)—C(21)—N(4)	110,3 (3)	C(23)—C(22)—N(4)	110,4 (3)
C(21)—N(4)—C(24)	109,7 (3)	C(22)—N(4)—C(24)	110,5 (3)
C(20)—N(3)—C(23)	110,8 (3)	C(21)—N(4)—C(22)	110,0 (3)
N(3)			
C(20)—N(3)—C(23)	110,8 (3)°	C(23)—N(3)—H(31)	100 (3)°
C(20)—N(3)—H(31)	116 (3)	C(23)—N(3)—H(32)	101 (3)
C(20)—N(3)—H(32)	126 (3)	H(31)—N(3)—H(32)	99 (6)

Tableau 7. Equations des plans moyens

Les équations sont de la forme $lx + my + nz = p$, où x, y, z et p sont exprimés en 10^{-4} Å dans un système d'axes cartésiens parallèles à **a**, **b** et **c***.

Plan	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>p</i>
φ_1 C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)	5778	8158	224	25600
φ_2 C(7), C(8), C(9), C(10), C(11), C(12)	-6233	6720	3998	45818
$\varphi_1 N_1$ C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6), N(1)	5764	8169	224	25710
$\varphi_2 N_2$ C(7), C(8), C(9), C(10), C(11), C(12), N(2)	-6207	6755	3980	45659
PB N(1), N(2), C(13), C(14), C(15)	124	8777	4791	53660
P13 C(13), C(14), N(1), O(1)	-82	8383	5451	54996
P14 C(14), C(13), C(16), C(15)	553	8700	4899	54338
P15 C(15), C(14), N(2), O(2)	609	8590	5083	55082
NN1 C(1), N(1), N(2)	5674	8002	1944	33164
NN7 C(7), N(1), N(2)	-5527	6726	4920	50741
B C(14), C(16), C(17), C(18), C(19)	2574	-3348	9065	34616
MP C(20), C(21), C(22), C(23)	-961	9754	-1985	5654

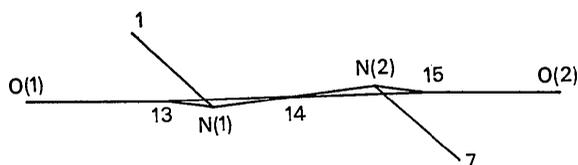


Fig. 4. Distorsion du cycle pentagonal.

plus favorable à la délocalisation éventuelle interne au cycle pentagonal que l'angle dièdre C(1)-N(1)-N(2)-C(7) de 71,3° ne l'est pour la résonance entre les cycles

Tableau 8. Distances des atomes ($\times 10^4$ Å) aux plans moyens

	φ_1	$\varphi_1 N_1$					
C(1)	-93	-62					
C(2)	-31	-13					
C(3)	100	93					
C(4)	-45	-63					
C(5)	-80	-86					
C(6)	149	167					
	φ_2	$\varphi_2 N_2$					
C(7)	144	62					
C(8)	-150	-200					
C(9)	46	62					
C(10)	66	115					
C(11)	-72	-55					
C(12)	-34	-82					
	PB	P13	P14	P15	B	MP	
C(13)	-304	80	59				
C(14)	38	-26	-177	5	-67		
C(15)	247		57	-15			
C(16)			62		68		
C(17)					69		
C(18)					-78		
C(19)					7		
C(20)						-2	
C(21)						2	
C(22)						-2	
C(23)						2	
	φ_1	φ_2	$\varphi_1 N_1$	$\varphi_2 N_2$	PB	P13	P15
N(1)	-91		-36		450	-22	
N(2)		247		97	-430		4
N(3)							
N(4)							
O(1)						-32	
O(2)							6

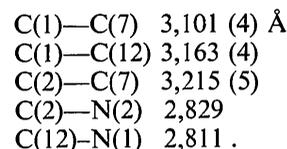
Tableau 9. Angles entre plans

Plan 1	Plan 2	
φ_1	φ_2	78,6°
$\varphi_1 N_1$	$\varphi_2 N_2$	78,3
φ_1	PB	42,8
φ_2	PB	39,3
$\varphi_1 N_1$	PB	42,7
$\varphi_2 N_2$	PB	39,1
φ_1	NN1	9,9
φ_2	NN7	6,7
P13	P15	4,6
P13	P14	5,2
P14	P15	1,2
B	P13	77,8
B	P14	80,4
B	P15	79,1

Tableau 10. Angles de torsion

Hétérocycle	
C(1)-N(1)-N(2)-C(7)	71,3°
C(1)-N(1)-N(2)-C(15)	-147,4
N(2)-N(1)-C(13)-C(14)	7,1
N(2)-N(1)-C(13)-O(1)	-171,5
C(1)-N(1)-C(13)-C(14)	144,9
C(1)-N(1)-C(13)-O(1)	-33,7
N(1)-C(13)-C(14)-C(15)	-3,2
N(1)-C(13)-C(14)-C(16)	173,6
O(1)-C(13)-C(14)-C(15)	175,2
O(1)-C(13)-C(14)-C(16)	-8,1
C(13)-N(1)-N(2)-C(15)	-8,2
C(7)-N(2)-N(1)-C(13)	-149,4
N(1)-N(2)-C(15)-C(14)	6,4
N(1)-N(2)-C(15)-O(2)	-173,4
C(7)-N(2)-C(15)-C(14)	145,3
C(7)-N(2)-C(15)-O(2)	-34,4
N(2)-C(15)-C(14)-C(13)	-2,0
N(2)-C(15)-C(14)-C(16)	-178,8
O(2)-C(15)-C(14)-C(13)	177,7
O(2)-C(15)-C(14)-C(16)	0,9
N-Méthylpiperazinium	
N(3)-C(20)-C(21)-N(4)	57,9°
C(20)-C(21)-N(4)-C(22)	-60,8
C(21)-C(20)-N(3)-C(23)	-55,4
C(20)-C(21)-N(4)-C(24)	177,5
N(3)-C(23)-C(22)-N(4)	-58,0
C(23)-C(22)-N(4)-C(21)	60,8
C(22)-C(23)-N(3)-C(20)	55,3
C(23)-C(22)-N(4)-C(24)	-178,0

benzéniques. Ceux-ci sont presque situés dans les plans C(1)N(1)N(2) et C(7)N(2)N(1) du dièdre. Ils s'écartent légèrement par rotation autour de N(1)-C(1) (9,9°) et N(2)-C(7) (6,7°) dans le sens correspondant à une répulsion ce qui porte ainsi à 78,6° l'angle entre les cycles qui sont en contact de van der Waals par les atomes suivants:



Par contre, les contacts suivants tendraient à diminuer l'angle dièdre: C(1)-C(13)=2,473 (5), C(7)-C(15)=2,494 (5) Å. Ces deux tendances antagonistes assurent le blocage des phényles. Si les noyaux benzéniques sont plans, les hexagones par contre ne semblent pas réguliers; la valeur moyenne des liaisons C-C est de 1,385 Å dans le cycle φ_1 et 1,387 Å dans le cycle φ_2 mais la dispersion des mesures dépasse l'erreur standard sur la longueur d'une liaison.

L'ensemble des observations géométriques précédentes conduit à penser que la résonance entre les structures électroniques symétriques:

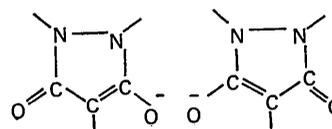


Tableau 11. Distances intermoléculaires ($<4^\circ$) et leurs déviations standard (entre atomes de l'unité asymétrique et ceux des positions équivalentes par les opérations de symétrie repérées par les nombres 1 à 4)

1	x	y	z
2	$-x$	$-y$	$-z$
3	$\frac{1}{2}+x$	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$
4	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$

Phénylbutazone

C(3)—O(1)	$3/\bar{1}00$	3,455 (5) Å
C(4)—C(8)	$3/\bar{1}0\bar{1}$	3,933 (5)
C(5)—C(15)	$3/\bar{1}0\bar{1}$	3,647 (5)
C(5)—N(2)	$3/\bar{1}0\bar{1}$	3,566 (5)
C(7)—C(11)	$2/001$	3,421 (5)
C(7)—C(12)	$2/001$	3,706 (5)
C(10)—C(12)	$2/001$	3,673 (5)
C(10)—N(1)	$2/001$	3,831 (5)
C(11)—C(12)	$2/001$	3,420 (5)
C(11)—C(15)	$2/001$	3,619 (5)
C(11)—N(2)	$2/001$	3,727 (5)
C(11)—O(2)	$2/001$	3,782 (5)
C(12)—C(12)	$2/001$	3,442 (5)
C(6)—C(18)	$1/100$	3,897
C(19)—O(2)	$2/011$	3,567 (5)

Phénylbutazone-pipérazine

C(1)—C(23)	$3/\bar{1}0\bar{1}$	3,697 (5) Å
C(1)—N(3)	$3/\bar{1}0\bar{1}$	3,853 (5)
C(2)—C(23)	$3/\bar{1}0\bar{1}$	3,916 (5)
C(6)—C(23)	$3/\bar{1}0\bar{1}$	3,694 (5)
C(6)—N(3)	$3/\bar{1}0\bar{1}$	3,485 (5)
C(8)—C(21)	$1/\bar{1}00$	3,845 (5)
C(9)—C(21)	$1/\bar{1}00$	3,689 (5)
C(13)—C(22)	$3/\bar{1}0\bar{1}$	3,732 (5)
C(13)—N(3)	$3/\bar{1}0\bar{1}$	3,594 (5)
C(19)—C(22)	$1/00\bar{1}$	3,882 (5)
C(11)—C(20)	$1/\bar{1}00$	3,647 (5)
O(1)—C(20)	$3/000$	3,428 (5)
C(10)—C(21)	$1/\bar{1}00$	3,692 (5)
O(1)—C(21)	$3/000$	3,551 (5)
O(1)—C(22)	$3/000$	3,652 (5)
O(1)—C(23)	$3/000$	3,534 (5)
C(9)—C(24)	$2/102$	3,732 (5)
O(1)—C(24)	$1/101$	3,431 (5)
N(3)—O(2)	$1/000$	2,670 (4)
N(3)—O(1)	$3/000$	2,753 (5)

doit jouer le rôle principal dans la délocalisation électronique.

En ce qui concerne la chaîne butyle, le plus grand écart standard dont sont affectées les coordonnées de ses atomes (agitation thermique) ne permet pas de considérer comme significatives les divergences observées par rapport aux valeurs normales des longueurs de liaison et des angles de valence.

Structure cristalline

Dans le cristal il n'existe pas de molécule isolée de *N*-méthylpipérazinobutazone mais des ions diphenylbutazone et *N*-méthylpipérazine liés par attraction électrostatique et liaisons hydrogène pour former des chaînes en zigzag parallèles à la direction [101]. Dans une telle chaîne toutes les liaisons hydrogène ne sont pas équivalentes si l'on en juge d'après les longueurs N(3)—O(2) de 2,670 Å et N(3)—O(1) de 2,753 Å.

Chaque maille est traversée par deux chaînes qui se correspondent par les centres de symétrie et les axes binaires. Les principaux contacts de van der Waals sont consignés dans le Tableau 11.

Les auteurs expriment leur gratitude au FRFC belge (Fonds de la Recherche Fondamentale Collective) pour l'aide financière accordée lors de l'achat du diffractomètre Hilger.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic programs for the IBM/360 system, National Research Council, Ottawa, Canada.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. Edité par PEPIŃSKY, R., ROBERTSON, J. M. & SPEAKMAN, J. C. Oxford: Pergamon Press.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.
- HUET, J., LANGIN, M. T., GARNIER, P., BEAUDET, C., DUVAL, R. & MANENT, J. (1970). *Cah. Méd. Lyon.* **46**, 2111–2119.
- RÉRAT, C. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 459–468.
- SCHWARZENBACH, D. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**, 4134–4140.