

Structure Cristalline et Moléculaire de la Diéthyl-4,4 Dioxo-3,5 Pyrazolidine-1,2, C₇H₁₂O₂N₂

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

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

(Reçu le 20 mai 1974, accepté le 7 juin 1974)

The crystals of 4,4-diethyl-3,5-dioxo-1,2-pyrazolidine C₇H₁₂O₂N₂, are orthorhombic, space group *Cmcm* with $a = 8.720$ (3), $b = 8.107$ (3), $c = 11.335$ (3) Å, $Z = 4$. The structure was solved by direct methods. The parameters were refined by the block-diagonal least-squares method. The hydrogen atoms were included in the refinement. The final R value is 0.073 for the 382 reflexions considered observed. The molecular symmetry is C_{2v} ; the planar 3,5-dioxopyrazolidine ring is perpendicular to the aliphatic chain. The crystal structure is a van der Waals packing of molecular planes (001) in which the molecules are held together by hydrogen bonds $N-H \cdots O$.

Introduction

La diéthyl-4,4 dioxo-3,5 pyrazolidine-1,2 étudiée dans cette note a été préparée dans le laboratoire de chimie organique du Professeur Jadot (Université de Liège). Elle fait partie des composés apparentés à la pyrazinobutazone dont nous avons étudié le dérivé méthyle dans une communication précédente (Toussaint, Dideberg & Dupont, 1974).

Par évaporation lente de sa solution dans l'alcool éthylique, on obtient des plaquettes incolores (001) en forme de losange {110}. Les données cristallographiques sont reprises dans le Tableau 1. Les cristaux sont optiquement négatifs avec l'orientation optique indiquée dans le Tableau 1. L'angle dans l'air $2E$ des axes optiques est égal à 78° .

Tableau 1. Données cristallographiques

C ₇ H ₁₂ O ₂ N ₂
Poids moléculaire: 156,185
Orthorhombique
<i>Cmcm</i>
$Z = 4$
$a = 8,720$ (3) Å
$b = 8,107$ (3)
$c = 11,335$ (3)
$V = 801,305$ (9) Å ³
$\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1,5418$ Å
$D_x = 1,294$ g cm ⁻³
$F(000) = 336$
$\mu = 8,042$ cm ⁻¹
$n_a \parallel c$
$n_\beta \parallel b$
$n_\gamma \parallel a$
$2E = 78^\circ$

Les intensités de 407 réflexions indépendantes ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre à 4 cercles Hilger et Watts; parmi celles-ci 382 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 $K\alpha$, $\lambda = 1,5418$ Å			
	$\theta < 35^\circ$	$35 \leq \theta < 55^\circ$	$55^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$
Balayage $\omega/2\theta$,			
nombre de pas:	70	80	100
Temps de mesure du			
fond continu:	14s	16s	20s
Temps de mesure			
d'un pas:	1s		
Compteur à scintillation			
Dimensions du cristal			
0.35 × 0.10 × 0.35 mm			

Détermination et affinement de la structure

La structure a été résolue par méthode directe en utilisant le programme *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson (1971) appliqué au groupe de symétrie *Cmcm*.

Parmi les deux solutions différentes fournies par la méthode, celle correspondant à la valeur la plus élevée du critère combiné a fait apparaître tous les atomes de la molécule, exceptés 2 atomes de C, dont les positions ont été déterminées ensuite par Fourier différence. Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotropes ont été affinés au moyen du programme de moindres carrés d'Ahmed (1966) (méthode des blocs diagonaux) jusqu'à une valeur du facteur R égale à 16%. L'affinement a été poursuivi avec les facteurs de température anisotropes mais le facteur R s'est stabilisé à 12%. Le passage au groupe de symétrie *Cmcm* a permis de continuer l'affinement. Après introduction des atomes H et, dans les derniers cycles, du système de pondération de Cruickshank, on a obtenu une valeur finale de R égale à 7,3%.*

* La liste des facteurs de structures calculés et observés a été déposée aux archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30525 (9 pp.)). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

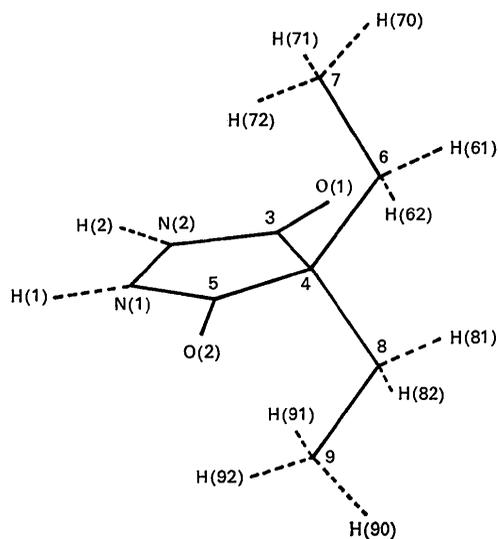
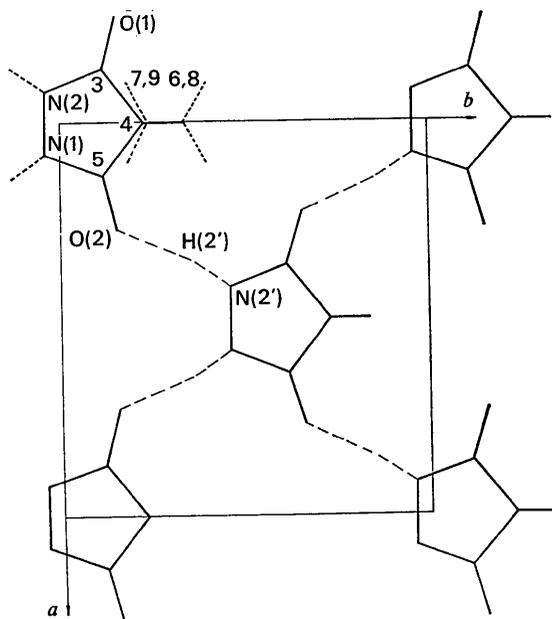


Fig. 1. Numérotation des atomes de la molécule.

Fig. 2. Projection (001) du plan moléculaire de hauteur $z = \frac{1}{4}$.

Description et discussion de la structure

Dans les Figs. 1, 2 et 3, les différents atomes de la molécule sont numérotés suivant la nomenclature chimique en vigueur. Par suite de leur symétrie C_{2v} révélée par l'analyse radiocristallographique, les 4 molécules de la maille unité sont situées en des positions spéciales d'ordre 4 $(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) + (0, y, \frac{1}{4}; 0, \bar{y}, \frac{3}{4})$. L'unité asymétrique se réduit à 10 atomes: 4 carbones, 1 azote, 1 oxygène et 4 hydrogènes dont les coordonnées sont données dans les Tableaux 3 et 4.

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

	x	y	z
H(1)	141 (16)	-135 (16)	250 (0)
H(82)	106 (6)	400 (6)	135 (5)
H(92)	106 (8)	179 (9)	34 (6)
H(90)	0 (0)	324 (16)	-46 (12)

La Fig. 2 montre la projection (001) des deux molécules de la maille unité situées au niveau $z = \frac{1}{4}$: $(0, y, \frac{1}{4})$ et $(\frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ et la Fig. 3 montre la projection (100) des 4 molécules de la maille unité. On y voit très bien que, à l'exception d'une partie des hydrogènes de la chaîne aliphatique, tous les atomes se distribuent dans les deux plans miroirs perpendiculaires (100) et (010) se coupant suivant un axe binaire de rotation. Tous les atomes du cycle dioxo-3,5 pyrazolidine-1,2 sont situés dans un plan (001) tandis que la chaîne aliphatique est située dans un plan (100).

La Fig. 2 montre comment les molécules au niveau $z = \frac{1}{4}$ sont liées par les liaisons hydrogène N-H...O pour former un plan moléculaire. Au niveau $z = \frac{3}{4}$, il existe un second plan moléculaire identique au précédent mais décalé suivant b et avec l'axe polaire inversé. Il n'a pas été représenté pour la clarté de la figure.

La Fig. 4 donne une vue en perspective de la molécule isolée.

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

Le caractère plan ainsi que les angles des liaisons émanant de l'atome d'azote et de carbone 3 bien que déformés par suite de la cyclisation ne laisse aucun

Tableau 3. Coordonnées et paramètres d'agitation thermique avec leurs déviations standard

Atomes non hydrogène ($\times 10^4$)									
	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
C(5)	1353 (3)	1131 (3)	2500 (0)	46 (4)	29 (3)	39 (2)	0 (0)	0 (0)	-5 (7)
C(4)	0 (0)	2298 (5)	2500 (0)	44 (5)	25 (5)	34 (3)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
C(8)	0 (0)	3375 (4)	1377 (3)	95 (5)	43 (4)	36 (3)	21 (5)	0 (0)	0 (0)
C(9)	0 (0)	2386 (5)	233 (3)	231 (9)	95 (6)	34 (3)	22 (7)	0 (0)	0 (0)
N(1)	811 (3)	-417 (3)	2500 (0)	35 (4)	36 (4)	61 (3)	0 (0)	0 (0)	2 (5)
O(2)	2720 (3)	1509 (3)	2500 (0)	47 (3)	47 (4)	97 (3)	0 (0)	0 (0)	-9 (5)

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

N(1)-N(2)	1,415 (4)	C(3)-C(6)	2,514 (4)
N(2)-C(3)	1,341 (4)	C(3)-C(7)	3,005 (4)
C(3)-C(4)	1,512 (4)	C(4)-C(7)	2,571 (4)
C(4)-C(6)	1,544 (4)	C(4)-N(2)	2,312 (4)
C(6)-C(7)	1,525 (5)	C(4)-O(1)	2,456 (4)
C(3)-O(1)	1,230 (4)	C(6)-N(2)	3,402 (4)
N(1)-H(1)	0,95 (5)	C(6)-O(1)	3,087 (4)
C(8)-H(82)	1,05 (5)	N(2)-O(1)	2,282 (4)
C(9)-H(92)	1,05 (7)		
C(9)-H(90)	1,05 (13)		

Tableau 6. Angles des liaisons intramoléculaires (°) avec leurs déviations standard

N(1)-N(2)-C(3)	110,6 (2)	C(5)-C(4)-C(6)	110,7 (2)
N(2)-C(3)-C(4)	108,1 (2)	C(4)-C(6)-H(61)	107 (3)
N(2)-C(3)-O(1)	125,1 (2)	C(6)-C(7)-H(72)	98 (4)
C(4)-C(3)-O(1)	126,9 (2)	C(6)-C(7)-H(7)	107 (6)
C(3)-C(4)-C(5)	102,6 (2)	H(70)-C(7)-H(71)	113 (7)
C(3)-C(4)-C(6)	110,7 (2)	H(71)-C(7)-H(72)	124 (5)
C(6)-C(4)-C(8)	111,1 (2)	C(3)-N(2)-H(2)	124 (5)
C(4)-C(6)-C(7)	113,8 (2)	N(1)-N(2)-H(2)	126 (5)

doute sur l'état d'hybridation sp^2 de ces atomes. Les longueurs des liaisons N-C de 1,341 Å et C-O de 1,230 Å sont bien celles de la fonction amide et montrent que la structure électronique de celle-ci joue un rôle prépondérant dans la conformation du cycle pentagonal. Des charges de signes contraires apparaissant sur les atomes d'azote et d'oxygène pourraient renforcer les liaisons hydrogène N-H...O intermoléculaires conduisant ainsi à la formation de plans moléculaires (001). Cette liaison hydrogène est caractérisée par une longueur de 2,798(4) Å et l'angle N-H...O est de 168(5)°.

La maille contient deux plans moléculaires de niveaux $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$; ils se correspondent par les centres de symétrie de niveaux $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$.

Les seuls contacts de van der Waals entre ces plans moléculaires se font par l'intermédiaire des groupes méthyles terminaux des chaînes aliphatiques.

Les distances observées entre ceux-ci sont de 3,872(4), 4,270(4) et 4,395(4) Å.

Les ellipsoïdes de polarisation moléculaire étant tous parallèles et le cristal étant incolore, il existe une relation entre l'anisotropie de forme de la molécule et l'anisotropie optique du cristal. En effet, le petit indice de réfraction n_x est perpendiculaire au plan du cycle et le grand indice n_z est parallèle au grand axe de polarisation de la molécule c'est-à-dire la direction O(1)-O(2).

Les auteurs expriment leur gratitude au FRFC belge (Fonds de la Recherche Fondamentale Collective) pour le subside accordé lors de l'achat du diffractomètre Hilger. Ils remercient également M Vermeire pour l'aide apportée lors de l'étude préliminaire et la préparation de l'échantillon.

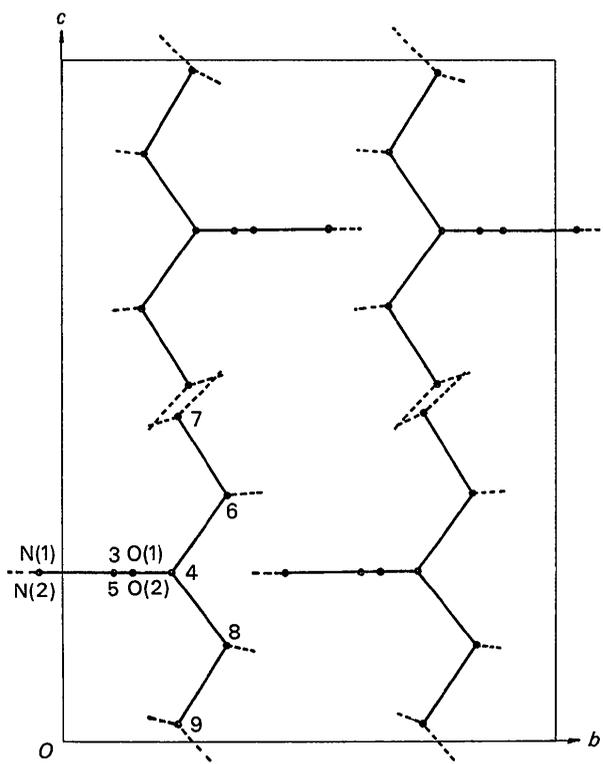


Fig. 3. Projection (100) de la maille-unité.

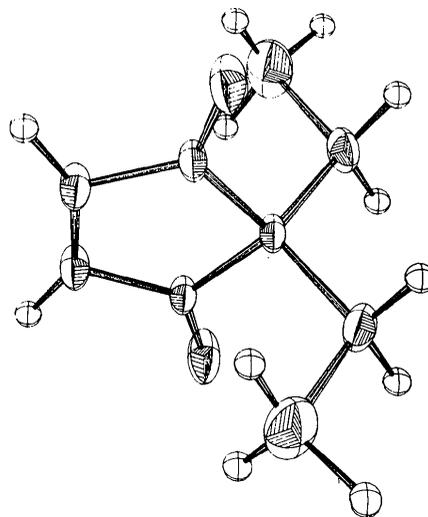


Fig. 4. Vue en perspective de la molécule. Chaque atome (les hydrogènes exceptés) est représenté par son ellipsoïde de vibration thermique à 50% de probabilité.

Références

- AHMED, F. R. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System, National Research Council, Ottawa, Canada.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A **27**, 368-376.
- TOUSSAINT, J., DIDEBERG, O. & DUPONT, L. (1974). *Acta Cryst.* B **30**, 590-596.