

Acta Cryst. (1975). B31, 2117

Méthyl-3 (Amino-5' Méthyl-3' Pyrazolyl-1)-3 Acrylonitrile Monohydrate

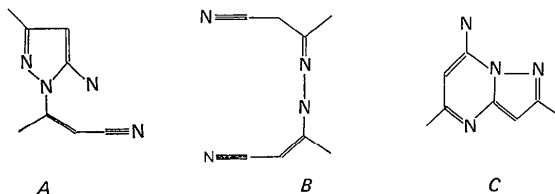
PAR JEAN DELETTRE, RENÉE BALLY ET JEAN-PAUL MORNON

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université Paris VI, Tour 16,
4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 6 février 1975, accepté le 28 février 1975)

Abstract. $C_8H_{10}N_4 \cdot H_2O$, monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 12.60$, $b = 7.97$, $c = 9.29$ Å, $\beta = 99.9^\circ$, $Z = 4$. The structure was solved by *MULTAN*. Full-matrix least-squares refinement converged at $R = 0.068$ for 1774 reflexions including unobserveds, all with identical weights. $R = 0.061$ for 1415 observed reflexions.

Introduction. Meyer (1895) avait montré que la réaction entre l'hydrazine et le β -aminocrotonitrile conduit à trois produits de même formule brute, $C_8H_{10}N_4$, qu'il nomme *A*, *B* et *C*. Ce travail a été repris récemment (Alcalde, Mendoza, Garcia-Marquina, Almera & Elguero, 1974) ce qui a permis de déterminer, tout au moins partiellement, la structure des trois produits. La présente publication, première d'une série consacrée à l'étude radiocristallographique de ces substances, concerne l'isomère *A*.



La structure pyrazolique du produit *A* ainsi que la nature des substituants en position 1, 3 et 5 furent clairement établies dans l'article cité; en particulier la tautomérie put être précisée: aussi bien à l'état solide qu'en solution, seule la forme amino-5 pyrazolique fut observée. Il restait à déterminer la stéréochimie *E/Z* autour de la liaison C=C du substituant en position 1; des considérations sur les constantes de couplage allyliques amenèrent les auteurs à préférer une confi-

guration *Z*. Indiquons pour finir que selon Meyer (1895) la substance *A* peut exister sous forme anhydre ($F = 85.5^\circ$) ou comme un hémihydrate (point de fusion non indiqué). Les cristaux que nous avons étudiés sont des hydrates ($F = 94^\circ$).

La structure de ce composé a été déterminée sans difficultés à l'aide du programme *MULTAN* après mesure de 1774 réflexions sur un diffractomètre automatique Philips PW 1100 avec la radiation Cu $K\alpha$. Le fond continu n'a pas été mesuré au voisinage de chaque réflexion mais estimé à l'aide de mesures fonction de θ . L'affinement des paramètres atomiques s'est effectué normalement, tous les atomes d'hydrogène ont pu être repérés sur série-différence et affinés.*

Discussion. Les coordonnées et les facteurs de température des atomes figurent au Tableau 1. Les Figs. 1-3 montrent la numérotation des atomes, des projections de la structure et les ellipsoïdes d'agitation thermique. Les longueurs des liaisons covalentes et la relative planéité de l'ensemble moléculaire, planéité limitée par le contact intramoléculaire court H(2)··H(9) (2,09 Å), traduisent une délocalisation électronique non négligeable au travers de la molécule. Ce contact H(2)··H(9) entraîne, probablement, de plus, la non planéité des orbitales de N(4). La stabilité cristalline est assurée, en plus des interactions de van der Waals, par trois liaisons hydrogène caractérisées:

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30979: 12 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.

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$, excepté les *B*)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
C(1)	8932 (2)	7573 (4)	4114 (3)	39 (2)	109 (5)	65 (3)	1 (2)	21 (2)	-2 (3)	2,5
C(2)	8627 (2)	9260 (4)	4170 (3)	45 (3)	89 (5)	76 (3)	-10 (2)	26 (2)	9 (3)	2,5
C(3)	7758 (2)	9282 (3)	4859 (3)	43 (2)	76 (4)	60 (3)	-4 (2)	18 (2)	1 (3)	2,2
C(4)	6814 (2)	6940 (4)	5990 (3)	41 (2)	84 (4)	63 (3)	-3 (2)	17 (2)	8 (3)	2,3
C(5)	6280 (2)	7888 (4)	6820 (3)	47 (2)	90 (5)	77 (3)	-3 (2)	30 (2)	1 (3)	2,6
C(6)	5484 (3)	7167 (4)	7550 (3)	49 (2)	105 (5)	81 (4)	-3 (3)	24 (2)	-15 (4)	2,8
C(7)	9826 (3)	6865 (5)	3431 (4)	54 (2)	156 (6)	111 (4)	17 (3)	45 (3)	4 (4)	3,7
C(8)	6660 (3)	5094 (4)	5825 (4)	74 (3)	92 (5)	116 (4)	-20 (3)	56 (3)	-11 (4)	3,6
N(1)	8310 (2)	6568 (3)	4736 (3)	46 (2)	84 (4)	74 (3)	8 (2)	27 (2)	-2 (3)	2,5
N(2)	7573 (2)	7638 (3)	5226 (2)	43 (2)	71 (4)	67 (3)	1 (2)	29 (2)	1 (3)	2,2
N(3)	4856 (2)	6628 (4)	8156 (3)	67 (2)	159 (5)	142 (4)	-22 (3)	60 (3)	-16 (4)	4,3
N(4)	7165 (2)	10630 (3)	5203 (3)	56 (2)	71 (4)	107 (3)	1 (2)	41 (2)	10 (3)	2,9
O	2023 (2)	6751 (3)	6610 (3)	93 (2)	94 (4)	99 (3)	-1 (2)	34 (2)	5 (3)	3,8

Tableau 1 (suite)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(1)	8946 (23)	10134 (38)	3888 (31)	0,5 (0,6)
H(2)	6377 (27)	9089 (45)	7004 (37)	1,1 (0,7)
H(3)	9923 (37)	5669 (62)	3576 (50)	4,5 (1,1)
H(4)	10504 (38)	7216 (63)	3994 (51)	5,0 (1,1)
H(5)	9701 (35)	7022 (59)	2468 (50)	4,2 (1,0)
H(6)	6325 (31)	4915 (52)	4847 (43)	2,6 (0,9)
H(7)	6138 (26)	4744 (42)	6274 (35)	1,8 (0,6)
H(8)	7322 (31)	4481 (51)	6169 (42)	2,4 (0,9)
H(9)	6516 (26)	10444 (42)	5121 (34)	0,5 (0,6)
H(10)	7354 (34)	11292 (57)	4970 (46)	0,5 (1,0)
H(11)	2294 (29)	6579 (47)	7291 (40)	1,6 (0,7)
H(12)	1849 (33)	6001 (55)	6292 (46)	2,0 (0,9)

N(1) (*x*, *y*, *z*) ··· O (1 - *x*, 1 - *y*, 1 - *z*) 2,93 Å,
 O-H(12) ··· N(1) 167°;
 N(4) (*x*, *y*, *z*) ··· O (1 - *x*, 2 - *y*, 1 - *z*) 2,97 Å,
 O ··· H(10)-N(4) 161°;
 N(4) (*x*, *y*, *z*) ··· O (1 - *x*, *y* + $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$ - *z*) 3,09 Å,
 O-H(11) ··· N(4) 165°.

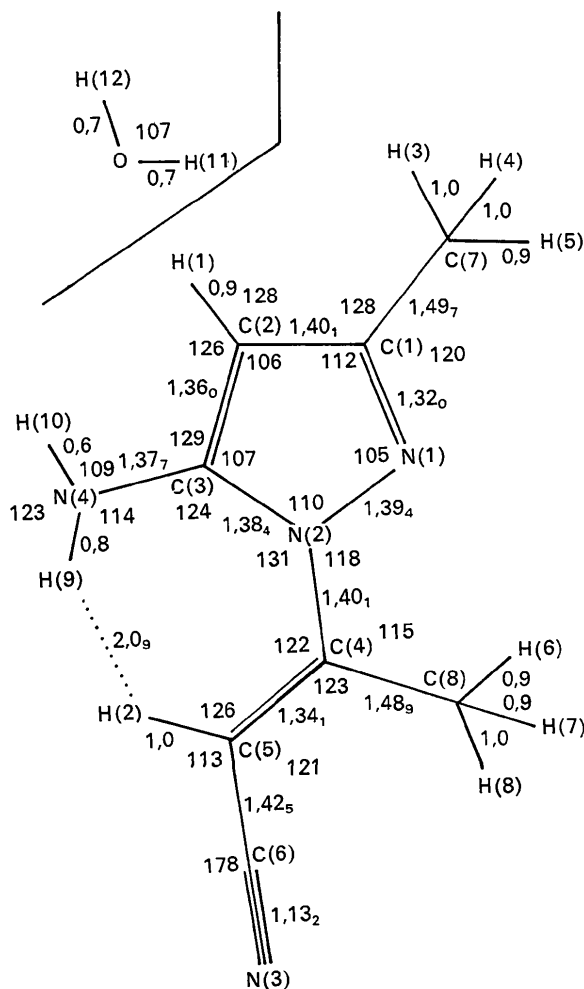


Fig. 1. Numérotation des atomes, longueurs de liaisons (Å) et principaux angles de valence (°). Le contact court H(2) ··· H(9) est noté en pointillé. $\sigma = 0,005$ Å pour les atomes non hydrogène.

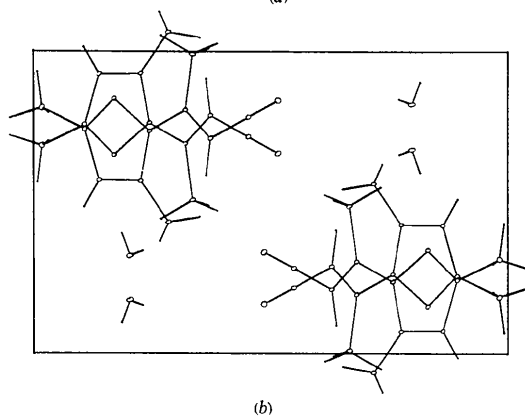
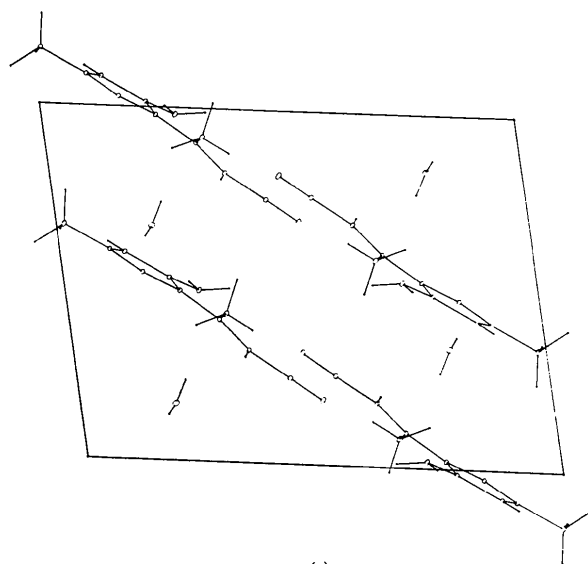


Fig. 2. (a) Projection de la structure selon l'axe *b*. (b) Projection de la structure selon l'axe *c*.

Par ailleurs N(3) est en contact avec H(2)(1 - *x*, *y* - $\frac{3}{2}$, $\frac{3}{2}$ - *z*) à 2,54 Å et avec H(9)(1 - *x*, *y* - $\frac{3}{2}$, $\frac{3}{2}$ - *z*) à 2,72 Å. Les groupes méthyles participent pour une large part aux contacts intermoléculaires.

Par rapport aux résultats obtenus par voie chimique, le présent travail permet de:

- Confirmer la structure proposée et en particulier, grâce au fait d'avoir localisé sans ambiguïté les atomes d'hydrogène, la présence d'une fonction amino en position 5 [hydrogènes H(9) et H(10) liés à N(4)].

- Démontrer que la double liaison du substituant de la position 1 possède une stéréochimie *E* et non pas *Z* comme il avait été proposé. En fait la stéréochimie *E* rend mieux compte de la valeur de la constante de couplage allylique [entre les hydrogènes H(6), H(7), H(8) et l'hydrogène H(2)] $^4J = 0,65$ Hz. Dans le β -aminocrotonitrile ($R = \text{NH}_2$) où les configurations *E* et *Z* ont pu être attribuées grâce à des expériences d'effet nucléaire Overhauser (Deswarte, Bellec, Courteix &

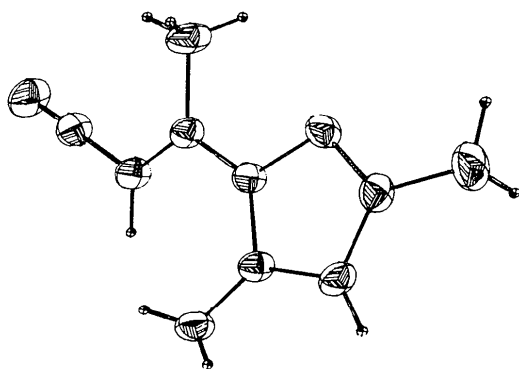
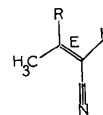
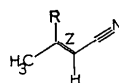


Fig. 3. Ellipsoïdes d'agitation thermique à 50 % de probabilités.

Pâris, 1972), les constantes de couplage allyliques ont les valeurs suivantes: ${}^4J_Z=0,9$ et ${}^4J_E<0,4$ Hz.



Le remplacement du groupe NH_2 par un noyau pyrazolique ($\text{R}=\text{pyrazolyl}$) doit augmenter la valeur de 4J ; la valeur de 0,65 Hz observée dans le cas du produit *A* doit alors correspondre à 4J_E .

Les auteurs remercient Dr J. Elguero de leur avoir proposé cette étude.

Références

- ALCALDE, E., MENDOZA, J., GARCIA-MARQUINA, J. M., ALMERA, C. & ELGUERO, J. (1974). *J. Heterocycl. Chem.* **11**, 423–429.
 DESWARTE, S., BELLEC, C., COURTEIX, C. & PÂRIS, M. C. (1972). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **275**, 411–414.
 MEYER, E. (1895). *J. prakt. Chem.* (2)**52**, 81–117.

Acta Cryst. (1975). B31, 2119

Amino-7 Dimethyl-2,5 Pyrazolo[1,5-*a*]pyrimidine Hemihydrate

PAR JEAN-PAUL MORNON, JEAN DELETRÉ ET RENÉE BALLY

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université Paris VI, Tour 16, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 6 février 1975, accepté le 28 février 1975)

Abstract. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, monoclinic, space group $C2$, $a=16.01$, $b=8.21$, $c=8.01$ Å, $\beta=116.8^\circ$, $Z=4$. The structure was solved by *MULTAN*. Full-matrix least-squares refinement converged at $R=0.058$ for 909 reflexions including unobserveds, all with identical weights. The water molecule lies on the binary axis.

Introduction. Ce travail fait suite à celui publié conjointement (Delettré, Bally & Mornon, 1975). Nous

présentons ici la structure du composé *C* dont la structure chimique vient d'être récemment établie (Alcalde, Mendoza, Garcia-Marquina, Almera & Elguero, 1974).

Les cristaux, obtenus après une lente évaporation dans l'éthanol nous ont été transmis par M. Elguero; ils sont incolores et se présentent sous forme polyédrique, parfois de grande taille, leur point de fusion est de 204°C . Les 909 mesures indépendantes ont été

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$, sauf les *B*)

Les coordonnées de H(9) et H(10) sont théoriques.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
N(1)	6610 (3)	5512 (8)	803 (6)	44 (2)	183 (9)	277 (10)	6 (4)	46 (4)	16 (9)	3,5
N(2)	9350 (3)	4164 (8)	2277 (6)	49 (2)	270 (12)	255 (11)	3 (4)	53 (4)	-100 (10)	6,1
N(3)	8230 (3)	5245 (0)	2990 (5)	47 (2)	148 (8)	223 (9)	10 (3)	55 (4)	-6 (7)	2,7
N(4)	8837 (3)	5581 (8)	4793 (5)	50 (2)	176 (8)	228 (9)	15 (4)	49 (4)	-1 (9)	3,0
C(1)	8746 (5)	6852 (11)	7498 (8)	96 (4)	286 (15)	267 (14)	24 (7)	86 (7)	-22 (14)	4,7
C(2)	8307 (4)	6282 (8)	5497 (7)	70 (3)	179 (11)	233 (12)	7 (5)	74 (5)	4 (10)	3,1
C(3)	7377 (4)	6421 (8)	4174 (7)	64 (2)	200 (12)	305 (14)	30 (5)	92 (6)	22 (11)	2,0
C(4)	7323 (3)	5735 (8)	2548 (7)	50 (3)	148 (9)	281 (12)	10 (4)	68 (5)	20 (10)	2,4
C(5)	6826 (3)	4791 (8)	-431 (7)	53 (3)	154 (10)	261 (13)	-7 (5)	41 (3)	-16 (9)	4,5
C(6)	7722 (4)	4261 (9)	-45 (8)	61 (3)	175 (10)	247 (11)	-9 (5)	57 (5)	-38 (10)	4,8
C(7)	8468 (3)	4531 (8)	1713 (7)	52 (3)	157 (10)	254 (12)	-2 (5)	63 (5)	-30 (10)	3,8
C(8)	6016 (4)	4567 (11)	-2402 (9)	74 (4)	291 (17)	290 (16)	1 (7)	18 (6)	-88 (15)	8,5
O	10000 (0)	2335 (8)	0 (0)	44 (2)	174 (10)	254 (11)	0 (0)	55 (5)	0 (0)	3,4