

Phényl-1 Diméthylamino-3 Cyano-4 Amino-5 Pyrazole

PAR J. P. DECLERCQ, G. GERMAIN ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, place L. Pasteur n° 1, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

ET A. BETTENCOURT, Z. JANOUSEK ET H. G. VIEHE

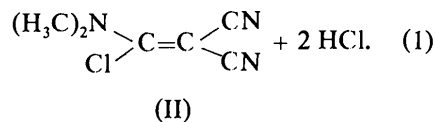
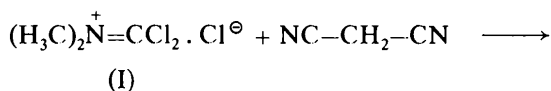
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, place L. Pasteur n° 1, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 29 juin 1976, accepté le 8 juillet 1976)

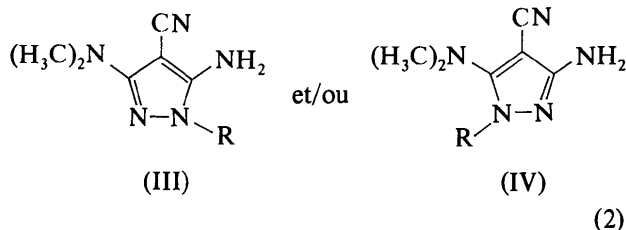
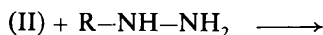
1-Phényl-3-diméthylamino-4-cyano-5-aminopyrazole, $C_{12}N_5H_{13}$, is monoclinic, space group $P2_1/c$, with $a = 12.687(3)$, $b = 10.372(3)$, $c = 20.535(5)$ Å, $\beta = 118.47(2)^\circ$ and $Z = 8$. The structure was solved by direct methods; $R = 0.064$ for 2404 observed reflexions. The asymmetric part of the crystal structure consists of two independent molecules of similar conformation.

Introduction

Le chlorure de phosgéniminium (I) se condense facilement avec des composés possédant des groupes méthylène activés (Viehe & Janousek, résultats non publiés). Ainsi, le malodinitrile donne l' α -chloro- β - β -dicyanoénamine (II):



Ces produits de condensation sont des 1,3-bisélectrophiles et donnent aisément avec les hydrazines, des hétérocycles, d'un type inconnu jusqu'ici, substitués par des groupes amine primaire, amine tertiaire et cyano (Bettencourt, 1973). Un problème se pose quant à la structure des produits, puisque dans la réaction (2) les isomères (III) et (IV) sont *a priori* possibles.



Notre étude montre que, dans le cas de la phénylhydrazine ($R = C_6H_5$) c'est l'isomère (III) qui se forme exclusivement.

Le Tableau 1 résume les conditions dans lesquelles le spectre de diffraction a été mesuré. La structure a été résolue par l'application du système de programmes *MULTAN* (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974) et affinée par les programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966) jusqu'à une valeur de $R = 6,42\%$ pour l'ensemble des réflexions observées.

Une série de Fourier-différence a fourni les positions de 24 atomes d'hydrogène, sur les 26 que comportent les deux molécules. Les Tableaux 2 et 3 donnent les coordonnées des atomes et les constantes d'agitation

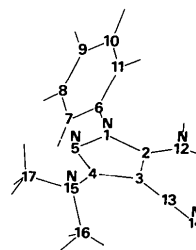


Fig. 1. Numérotation des atomes.

Tableau 1. Données cristallographiques

Spectre relevé sur un diffractomètre Picker à quatre cercles, commandé par cartes perforées
Source Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5418$ Å; filtre Ni
Balayage $\omega-2\theta$; $\theta_{max} = 55^\circ$
Nombre de réflexions indépendantes mesurées 2976
Nombre de réflexions observées 2404
Critère d'observation $I/\sigma(I) \geq 2,5$

thermique.* La Fig. 1 donne la numérotation des atomes.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32047: 17 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Discussion

La partie asymétrique du motif cristallin est constituée de deux molécules indépendantes. On en trouve les distances interatomiques et les angles dans les Tableaux 4 et 5. La concordance des distances homologues dans les deux molécules est remarquable. La différence ne

Tableau 2. Coordonnées des atomes ($\times 10^4$) avec écarts types et constantes d'agitation thermique ($\times 10^4$) intervenant dans l'expression $B = \exp[-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{13}hl + B_{23}kl)]$

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
N(1)	2690 (1)	8681 (1)	7857 (1)	41	76	18	-13	27	-15
C(2)	3453 (1)	8238 (1)	7625 (1)	47	64	19	4	35	6
C(3)	2817 (1)	7344 (1)	7070 (1)	50	63	18	-4	33	-2
C(4)	1646 (1)	7306 (1)	6999 (1)	50	62	18	-4	29	-4
N(5)	1556 (1)	8100 (1)	7478 (1)	35	78	22	-12	27	-20
C(6)	2984 (1)	9411 (1)	8509 (1)	39	70	19	-7	26	10
C(7)	2756 (1)	8883 (2)	9051 (1)	58	84	23	8	40	24
C(8)	3081 (1)	9560 (2)	9699 (1)	66	124	21	4	33	54
C(9)	3625 (2)	10752 (2)	9803 (1)	69	129	22	-25	25	52
C(10)	3823 (1)	11288 (2)	9255 (1)	61	82	31	-34	26	2
C(11)	3497 (1)	10620 (2)	8598 (1)	55	67	24	-8	30	-8
N(12)	4630 (1)	8575 (1)	7938 (1)	47	104	30	-21	45	-23
C(13)	3354 (1)	6564 (1)	6747 (1)	59	68	20	6	35	10
N(14)	3822 (1)	5932 (1)	6501 (1)	83	102	31	-8	59	30
N(15)	699 (1)	6571 (1)	6530 (1)	55	102	27	-41	30	-36
C(16)	634 (2)	6019 (2)	5868 (1)	98	147	31	-52	50	-39
C(17)	-412 (1)	6689 (2)	6562 (1)	51	113	38	-38	41	-33
N'(1)	7683 (1)	6946 (1)	2814 (1)	43	85	24	-12	34	-18
C'(2)	8489 (1)	6443 (1)	2634 (1)	45	78	24	13	39	3
C'(3)	7848 (1)	5694 (1)	2004 (1)	56	66	24	9	43	12
C'(4)	6623 (1)	5823 (2)	1840 (1)	52	75	24	-3	38	-8
N'(5)	6511 (1)	6558 (1)	2328 (1)	40	89	25	-13	31	-26
C'(6)	7915 (1)	7769 (1)	3419 (1)	40	73	23	-3	28	0
C'(7)	7626 (1)	7369 (2)	3960 (1)	59	86	27	8	44	5
C'(8)	7872 (1)	8170 (2)	4550 (1)	72	129	27	-7	48	-6
C'(9)	8401 (1)	9364 (2)	4605 (1)	56	120	30	-30	25	13
C'(10)	8687 (1)	9760 (2)	4062 (1)	66	82	33	-4	32	-1
C'(11)	8431 (1)	8961 (2)	3466 (1)	58	83	26	7	33	-9
N'(12)	9694 (1)	6633 (1)	3049 (1)	45	114	30	-2	38	4
C'(13)	8354 (1)	4992 (2)	1636 (1)	60	91	28	4	48	7
N'(14)	8779 (1)	4416 (2)	1340 (1)	104	121	44	-10	91	13
N'(15)	5632 (1)	5365 (1)	1217 (1)	53	90	36	-38	44	-21
C'(16)	5676 (2)	4104 (2)	936 (1)	98	94	38	-20	34	-2
C'(17)	4466 (2)	5706 (2)	1141 (1)	60	191	53	-100	50	-56

Tableau 3. Coordonnées des atomes d'hydrogène ($\times 10^3$)

$$B_{\text{iso}} = 2,9 \text{ \AA}^2.$$

	Molécule 1			Molécule 2		
	x	y	z	x	y	z
H(7)	239 (2)	796 (2)	896 (1)	729 (2)	648 (2)	391 (1)
H(8)	298 (2)	914 (2)	1015 (1)	767 (2)	786 (2)	493 (1)
H(9)	396 (2)	1127 (2)	1029 (1)	856 (2)	995 (2)	506 (1)
H(10)	422 (2)	1218 (2)	933 (1)	901 (2)	1072 (2)	410 (1)
H(11)	366 (2)	1102 (2)	821 (1)	860 (2)	922 (2)	305 (1)
H(12A)	492 (2)	932 (2)	823 (1)	998 (2)	729 (2)	337 (1)
H(12B)	503 (2)	829 (2)	769 (1)	1013 (2)	640 (2)	282 (1)
H(16A)	71 (2)	661 (2)	562 (1)	641 (2)	370 (2)	109 (1)
H(16B)	—	—	—	533 (2)	350 (2)	122 (1)
H(16C)	—	—	—	505 (2)	402 (2)	41 (1)
H(17A)	-77 (2)	765 (2)	640 (1)	384 (2)	551 (2)	62 (1)
H(17B)	-32 (2)	652 (2)	706 (1)	435 (2)	512 (2)	149 (1)
H(17C)	-95 (2)	597 (2)	626 (1)	445 (2)	662 (2)	121 (1)

dépasse 0,01 Å que pour une seule paire de liaisons entre atomes non-hydrogène. Pour ces mêmes liaisons, l'écart moyen des valeurs individuelles propres aux deux molécules par rapport aux distances moyennes vaut 0,003 Å.

Les moyennes des distances C—H et N—H sont respectivement de 1,02 et 0,92 Å.

Les deux cycles sont plans, aux erreurs d'expérience près, dans les deux molécules. Il est intéressant de constater que les conformations des deux molécules sont très semblables; celles-ci sont donc conditionnées prin-

cipalement par les actions intramoléculaires. Toutefois, on note quelques différences comme on peut le voir au Tableau 6. Les principales sont l'inversion au niveau de N(15), dont la liaison avec C(16) est une fois au-dessus et l'autre fois en dessous du plan du cycle pentagonal, et la position de la liaison N(1)—C(6) qui est dans le plan du cycle pentagonal pour une des molécules mais s'en écarte d'une dizaine de degrés pour l'autre. Le dièdre entre les deux plans des cycles est proche de 60°.

Tableau 4. Distances interatomiques (Å)

	Molécule 1	Molécule 2
N(1)—C(2)	1,347 (2)	1,346 (2)
N(1)—N(5)	1,404 (2)	1,399 (2)
N(1)—C(6)	1,424 (2)	1,418 (2)
C(2)—C(3)	1,389 (2)	1,391 (2)
C(2)—N(12)	1,360 (2)	1,364 (2)
C(3)—C(4)	1,422 (2)	1,431 (2)
C(3)—C(13)	1,411 (2)	1,406 (2)
C(4)—N(5)	1,328 (2)	1,318 (2)
C(4)—N(15)	1,360 (2)	1,382 (2)
C(6)—C(7)	1,390 (2)	1,390 (2)
C(6)—C(11)	1,384 (2)	1,381 (2)
C(7)—C(8)	1,382 (2)	1,376 (2)
C(8)—C(9)	1,382 (3)	1,388 (3)
C(9)—C(10)	1,381 (3)	1,387 (3)
C(10)—C(11)	1,393 (2)	1,393 (2)
C(13)—N(14)	1,150 (2)	1,152 (2)
N(15)—C(16)	1,441 (2)	1,442 (2)
N(15)—C(17)	1,448 (3)	1,456 (3)

Tableau 5. Angles de valence (°)

	Molécule 1	Molécule 2
C(2)—N(1)—N(5)	112,1 (1)	112,3 (1)
C(2)—N(1)—C(6)	127,1 (1)	127,3 (1)
N(5)—N(1)—C(6)	119,3 (1)	120,3 (1)
N(1)—C(2)—C(3)	106,5 (1)	106,7 (1)
N(1)—C(2)—N(12)	123,8 (1)	122,9 (1)
C(3)—C(2)—N(12)	129,5 (1)	130,3 (1)
C(2)—C(3)—C(4)	105,8 (1)	104,7 (1)
C(2)—C(3)—C(13)	123,1 (1)	125,1 (1)
C(4)—C(3)—C(13)	130,6 (1)	130,2 (1)
C(3)—C(4)—N(5)	111,2 (1)	111,9 (1)
C(3)—C(4)—N(15)	127,9 (1)	126,3 (1)
N(5)—C(4)—N(15)	120,9 (1)	121,5 (1)
N(1)—N(5)—C(4)	104,4 (1)	104,2 (1)
N(1)—C(6)—C(7)	118,9 (1)	119,9 (1)
N(1)—C(6)—C(11)	120,1 (1)	119,6 (1)
C(7)—C(6)—C(11)	121,0 (1)	120,6 (1)
C(6)—C(7)—C(8)	119,4 (1)	119,2 (2)
C(7)—C(8)—C(9)	120,0 (2)	120,5 (2)
C(8)—C(9)—C(10)	120,4 (2)	120,1 (2)
C(9)—C(10)—C(11)	120,2 (2)	119,5 (2)
C(6)—C(11)—C(10)	118,9 (1)	120,1 (2)
C(3)—C(13)—N(14)	178,1 (2)	179,4 (2)
C(4)—N(15)—C(16)	121,8 (1)	119,4 (1)
C(4)—N(15)—C(17)	118,1 (1)	116,4 (1)
C(16)—N(15)—C(17)	117,2 (1)	114,1 (2)

Tableau 6. Angles de torsion (°)

	Molécule 1	Molécule 2
N(5)—N(1)—C(2)—N(12)	-175	-177
C(6)—N(1)—C(2)—C(3)	166	180
C(6)—N(1)—N(5)—C(4)	-168	180
C(2)—N(1)—C(6)—C(7)	-117	-118
N(5)—N(1)—C(6)—C(7)	48	61
N(1)—C(2)—C(3)—C(13)	-173	-180
C(2)—C(3)—C(4)—N(15)	180	173
C(3)—C(4)—N(15)—C(16)	-21	41
C(3)—C(4)—N(15)—C(17)	-180	-175

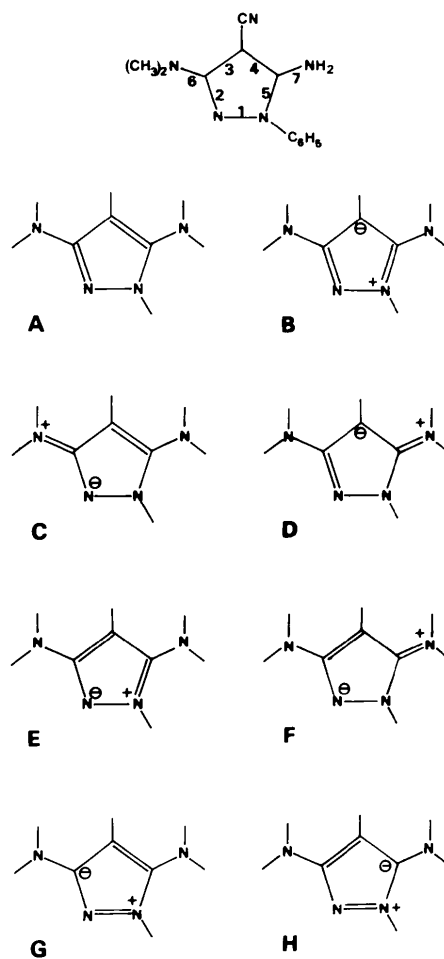


Fig. 2. Formes de résonance.

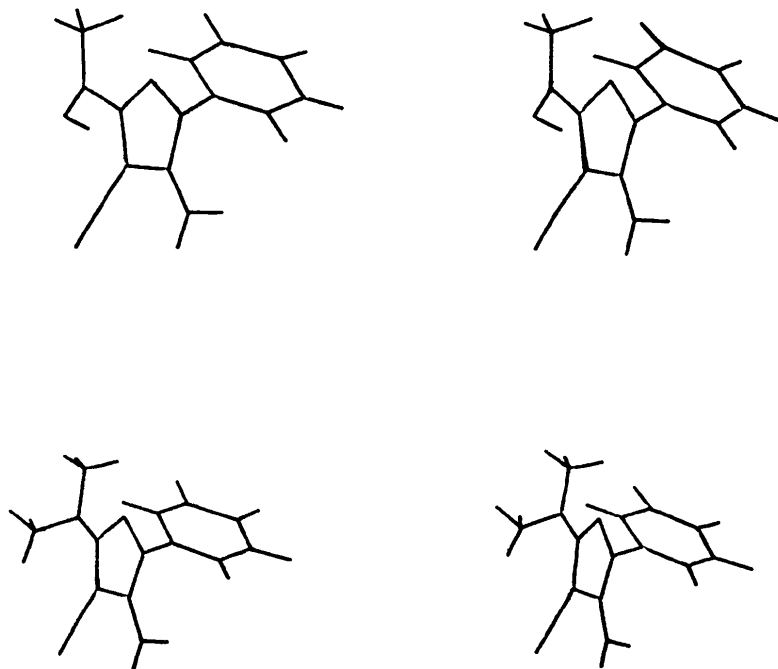


Fig. 3. Vue stéréoscopique de la conformation des deux molécules indépendantes.

Tableau 7. Distances interatomiques en Å

Les liaisons sont numérotées selon la Fig. 2.

Liaison	Calculée	Moyenne observée
1	1,40	1,40
2	1,32	1,32
3	1,44	1,43
4	1,39	1,39
5	1,37	1,35
6	1,39	1,37
7	1,37	1,36

La conjugaison semble peu importante entre les groupes nitrile et phényle, d'une part, et le reste de la molécule, d'autre part. Dans ce dernier fragment, on observe des distances interatomiques qui sont en bon accord (Tableau 7) avec celles que l'on calcule sur la base de la formule de Pauling (1948), $r = r_1 - (r_1 - r_2) 3x / (2x + 1)$, en considérant les formes mésomères de la Fig. 2 et en donnant aux indices x de liaison double, des valeurs correspondant aux contributions suivantes: $A = B = C = D = 18\%$, $E = F = G = H =$

7%. Comme distances interatomiques des liaisons simples (r_1) et doubles (r_2) nous avons adopté $r_1 = 1,54$; 1,47; 1,47 et $r_2 = 1,33$; 1,28; 1,24 Å pour C—C, C—N et N—N, respectivement.

La Fig. 3 donne une représentation stéréoscopique des conformations des deux molécules indépendantes.

L'un de nous (JPD) remercie le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il a bénéficié.

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.
- BETTENCOURT, A. (1973). Mémoire de licence, Louvain.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- PAULING, L. (1948). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 175. Ithaca: Cornell Univ. Press.