

The rest of the bond lengths and angles lie in the expected ranges.

References

- ALLEN, F. H., ROGERS, D. & TROUGHTON, P. G. H. (1971). *Acta Cryst.* B27, 1325–1337.
- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, 24, 13–32.
- BACHELOR, F. W. & ITO, S. (1973). *Can. J. Chem.* 51, 3626–3630.
- BARTON, D. H. R. & NARAYANAN, C. R. (1958). *J. Chem. Soc.* pp. 963–971.
- BURNHAM, C. W. (1964). *Manual for some Computer Programs for X-ray Analysis*, by H. H. ONKEN. Cambridge, Mass.: MIT.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). Report LA 4403 VC-34. Los Alamos Scientific Laboratory, Univ. of California.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* A24, 321–324.
- ENGEL, D. W. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1496–1509.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* 18, 502–510.
- HOPE, H. & DE LA CAMP, U. (1969). *Nature (London)*, 221, 54–55.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.

Acta Cryst. (1978). B34, 1167–1175

Structure Cristalline et Moléculaire de la Méthoxycarbonyl-5 Phényl-4 (Phényl-4 Δ 1-pyrazolinyl-3)-4 Δ 2-Pyrazolinecarbonitrile-5

PAR YVON DÉLUGEARD, LOÏC TOUPET ET JEAN-CLAUDE MESSAGER

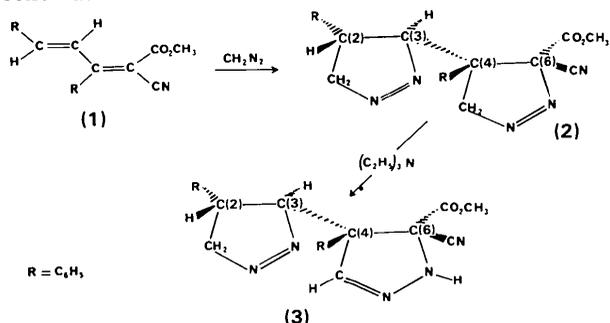
Département de Physique Cristalline et Chimie Structurale, ERA au CNRS n° 015, Université de Rennes, avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 13 juillet 1977, accepté le 21 septembre 1977)

The crystal and molecular structure of $C_{21}H_{19}N_5O_2$ has been determined by a single-crystal three-dimensional X-ray analysis. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a = 8.895$ (8), $b = 17.788$ (14), $c = 12.126$ (10) Å, $\beta = 99.43$ (20)° and $Z = 4$. The structure, solved by direct methods, has been refined by full-matrix least-squares analysis to a final conventional R index of 0.077 for 2818 reflexions. The present work has been carried out to determine unambiguously the relative configuration of the C(3) and C(4) carbon atoms which link the two pyrazoline rings. The geometry and the conformation of the molecule are discussed. Some comments about the use of the *MULTAN* system are also made.

Introduction

Le dérivé diénique (1) conduit, par réaction avec un excès de diazométhane, CH_2N_2 , à la formation de la bipyrazoline de formule (2). L'un des cycles Δ 1-pyrazoline de (2) s'isomérisé en milieu basique donnant le dérivé Δ 1-pyrazolinyl Δ 2-pyrazoline (3) selon le schéma:



L'addition de la première molécule de CH_2N_2 constitue l'étape cinétique de la réaction, aucun monoadduit n'ayant été mis en évidence (Martelli & Carrié, 1977). De plus, un seul dérivé étant obtenu lors de l'addition de la deuxième molécule de CH_2N_2 , l'induction asymétrique est totale, la réaction est une *cis* addition stéréospécifique de sorte que les configurations relatives de C(2) et C(3) d'une part et de C(4) et C(6) d'autre part sont connues.

Cependant, la configuration relative de C(3) et C(4) déterminante pour la discussion de l'induction asymétrique observée, n'a pu être précisée. Cette induction asymétrique est un aspect important de la réaction de cycloaddition et aucune étude systématique n'a été réalisée jusqu'ici. L'analyse cristallographique s'est alors avérée nécessaire. Les cristaux du dérivé (2) étant impropres à l'examen, nous avons entrepris l'étude structurale du dérivé (3), ce qui nous a permis en outre de préciser les caractéristiques géométriques d'une

$\Delta 2$ -pyrazoline portant un hydrogène sur l'azote, le seul exemple à notre connaissance dans la littérature étant une $\Delta 2$ -pyrazoline bicyclique (De Camp & Pelletier, 1975) par conséquent déformée par des tensions supplémentaires.

Partie expérimentale

Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution saturée d'acétone. Ils se présentent sous la forme de plaquettes incolores. L'échantillon utilisé pour les mesures avait pour dimensions $0,5 \times 0,4 \times 0,2$ mm. Les paramètres de la maille ont été déterminés par moindres carrés à partir de 14 réflexions.

Données cristallographiques

$C_{21}H_{19}N_5O_2$, $M_r = 373,4$; système monoclinique: $a = 8,895$ (8), $b = 17,788$ (14), $c = 12,126$ (10) Å; $\beta = 99,43$ (20)°; $V = 1892,7$ Å³, $D_{\text{exp}} = 1,33$, $D_c = 1,31$ g cm⁻³; $Z = 4$; groupe spatial $P2_1/c$; coefficient linéaire d'absorption pour le rayonnement Cu $K\alpha$: $\mu = 7,25$ cm⁻¹.

Enregistrement des intensités

Les réflexions ont été mesurées sur un diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4 et les intensités ont été enregistrées en utilisant la radiation Cu $K\alpha$ et la méthode de balayage $\omega/2\theta$ ($\theta_{\text{max}} = 65^\circ$, largeur de balayage: $1,10^\circ$). Sur un total de 3388 réflexions indépendantes mesurées, 570 ont été considérées comme non observées et seules 2818 ont été utilisées dans tous les calculs.

Au cours de l'enregistrement, trois réflexions de contrôle ont été mesurées périodiquement. Une décroissance régulière (10% au total simultanément sur les trois réflexions) de leur intensité a été observée au cours du temps. Cette décroissance est très certainement due à une sublimation de l'échantillon sous l'action des rayons X. Toutes les intensités ont donc été corrigées de cet effet suivant une loi linéaire. Le monocristal étudié étant de petites dimensions et le coefficient linéaire d'absorption pour la radiation Cu $K\alpha$ étant relativement faible, les corrections d'absorption ont été négligées et les intensités n'ont donc été corrigées que des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Détermination de la structure et affinement

La structure a été résolue à l'aide du programme *MULTAN*, version améliorée (Germain, Main & Woolfson, 1971; Declercq, Germain, Main & Woolfson, 1973). Nous avons tout d'abord essayé de résoudre la structure dans les conditions suivantes: facteur de température global $B_G = 2,65$ Å², 250 réflexions avec $E > 1,65$, 1500 relations Σ_2 et 4

réflexions induisant 16 solutions. Les densités électroniques calculées à partir des phases des meilleures solutions (COMBINED FOM allant de 1,9724 à 1,7929) ne nous ont pas permis d'identifier toute ou partie de la molécule. Notons que si ces solutions avaient deux figures de mérite correctes (ABSFOM et RESID), la troisième était par contre systématiquement voisine de sa valeur maximale (PSI ZERO). De plus, les solutions pour lesquelles PSI ZERO était faible correspondait à un ABS FOM très inférieur à 1.

La droite de Wilson ayant servi à la détermination du facteur de température global a alors été réexaminée et ont été éliminés les points dont la position était calculée à partir d'un nombre de réflexions moindre, donc avec une précision plus faible. Le nouveau facteur de température est alors 2,40 Å². Les moyennes statistiques et la distribution de ces nouveaux facteurs de structure normalisés sont données dans le Tableau 1. Elles confirment sans ambiguïté la centrosymétrie du groupe spatial. (Elles sont légèrement meilleures quoique très voisines de celles calculées avec $B_G = 2,65$ Å².)

Précédemment, quelques facteurs de structure normalisés parmi les 250 utilisés dans le processus de détermination des phases correspondait à des intensités relativement faibles. La valeur de E_{min} a été augmentée de manière à en éliminer la majeure partie. Dans ces conditions, 210 réflexions avec $E > 1,72$ ont été utilisées. A partir de 1400 relations Σ_2 , le programme *MULTAN* a produit 64 solutions parmi lesquelles une se détache nettement avec une valeur de la figure de mérite COMBINED FOM égale à 2,9513. La densité électronique correspondante nous a permis d'identifier sans ambiguïté les 28 atomes lourds de la molécule. Il est à remarquer à ce sujet que sur les 210 phases calculées, 6 seulement se sont révélées fausses en fin d'affinement.

Cette description détaillée de l'utilisation du programme *MULTAN* permet de tirer quelques conclusions, chaque utilisation de *MULTAN* étant un cas particulier. La nécessité d'avoir, au départ, des facteurs

Tableau 1. Moyennes statistiques et distribution des facteurs de structure normalisés

	Expérimental	Théorique	
		Centro-symétrique	Non centro-symétrique
$\langle E \rangle$	0,8314	0,7980	0,8860
$\langle E ^2 - 1 \rangle$	0,9019	0,9680	0,7360
$ E > 0,5$ (%)	67,0	61,7	77,9
$ E > 1,0$ (%)	31,4	31,7	36,8
$ E > 1,5$ (%)	12,4	13,4	10,5
$ E > 2,0$ (%)	3,6	4,6	1,8
$ E > 2,5$ (%)	1,6	1,2	0,2
$ E > 3,0$ (%)	0,30	0,30	0,01

Tableau 2. *Coordonnées atomiques des atomes lourds*

Les déviations standard sont indiquées entre parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C(1)	-0,1121 (3)	0,3951 (2)	0,7211 (3)
C(2)	0,0459 (3)	0,3571 (1)	0,7402 (2)
C(3)	0,0122 (3)	0,2824 (1)	0,6737 (2)
C(4)	0,0609 (3)	0,2116 (1)	0,7442 (2)
C(5)	-0,0294 (3)	0,2047 (1)	0,8393 (2)
C(6)	0,0142 (3)	0,1317 (1)	0,6877 (2)
C(7)	0,1419 (4)	0,0939 (2)	0,6451 (3)
C(8)	-0,1163 (3)	0,1353 (1)	0,5858 (2)
C(9)	-0,3789 (4)	0,1146 (2)	0,5250 (4)
C(10)	0,1704 (3)	0,4053 (1)	0,7052 (2)
C(11)	0,1586 (3)	0,4336 (2)	0,5980 (2)
C(12)	0,2748 (4)	0,4786 (2)	0,5674 (3)
C(13)	0,4016 (4)	0,4942 (2)	0,6455 (4)
C(14)	0,4142 (4)	0,4674 (2)	0,7514 (4)
C(15)	0,2974 (4)	0,4230 (2)	0,7827 (3)
C(16)	0,2334 (3)	0,2123 (1)	0,7883 (2)
C(17)	0,3351 (3)	0,2345 (2)	0,7179 (3)
C(18)	0,4927 (4)	0,2309 (2)	0,7578 (4)
C(19)	0,5467 (3)	0,2068 (2)	0,8649 (4)
C(20)	0,4462 (4)	0,1858 (2)	0,9339 (3)
C(21)	0,2894 (3)	0,1892 (2)	0,8949 (3)
N(1)	-0,2204 (3)	0,3402 (1)	0,6610 (3)
N(2)	-0,1582 (3)	0,2812 (1)	0,6375 (2)
N(3)	-0,0742 (2)	0,1393 (1)	0,8587 (2)
N(4)	-0,0232 (3)	0,0888 (1)	0,7829 (2)
N(5)	0,2331 (4)	0,0613 (2)	0,6096 (3)
O(1)	-0,0953 (3)	0,1515 (1)	0,4949 (2)
O(2)	-0,2476 (2)	0,1141 (1)	0,6149 (2)

de structures normalisés très corrects apparaît clairement et les conclusions de Lessinger (1976) à ce sujet sont les mêmes puisqu'il affirme que c'est un facteur décisif dans le succès de la méthode. Pour y parvenir, deux facteurs sont à notre avis déterminants: la valeur du facteur de température global B_G et celle de E_{\min} .

En ce qui concerne B_G , il semble que l'examen de la droite de Wilson doit se faire avec soin et il ne faut pas hésiter à éliminer les points calculés à partir d'un faible nombre de réflexions. Un cas à peu près semblable a été rencontré dans la recherche de la structure d'un dérivé de l'aniline (Delugeard & Messenger, 1975) où une variation de B_G de 4,0 Å² à 3,0 Å² a permis d'arriver à la solution. Dans le présent travail, la variation a été moindre mais les moyennes statistiques, bien que voisines, se rapprochaient des valeurs théoriques pour un groupe centrosymétrique. Bien sûr, s'il n'y avait pas d'ambiguïté sur la centrosymétrie du groupe spatial, on pourrait déterminer B_G par moindres carrés en minimisant les écarts aux valeurs théoriques.

En ce qui concerne E_{\min} , le nombre des réflexions d'intensité faible intervenant dans *MULTAN* doit être le plus petit possible. L'écart type sur les intensités de ces réflexions est en effet important et on risque d'obtenir des valeurs très peu précises pour E , ceci introduisant des erreurs importantes dans le processus de convergence. Il est nécessaire bien sûr d'arriver à un

compromis entre la valeur de E_{\min} et le nombre de réflexions par atome à déterminer, celui-ci ne pouvant guère descendre au-dessous de 5. Dans le cas présent, E_{\min} est passé de 1,65 à 1,72 tandis que le nombre de réflexions passait de 250 (environ 9 par atome) à 210 (7,5 par atome). Sur les 40 réflexions éliminées, nous avons constaté que 30 d'entre elles correspondaient à des intensités faibles. Il est enfin évident que le fait d'augmenter le nombre de réflexions de l'ensemble de départ (le nombre de solutions passe de 16 à 64) peut avoir été, dans notre cas, le facteur déterminant qui nous a amené à la solution.

Tous les calculs d'affinement concernant cette structure ont été effectués avec une version modifiée du programme de moindres carrés *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962). Un calcul préliminaire de facteurs de structure effectué avec les 28 pics de la densité électronique donne un facteur R égal à 0,336. Cinq cycles d'affinement portant sur les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotropes conduisent à la valeur $R = 0,169$. L'introduction de facteurs d'agitation thermique anisotropes conduit en deux cycles à $R = 0,112$. Une série différence tridimensionnelle permet alors de localiser tous les atomes d'hydrogène de la molécule, y compris ceux du groupement méthyle. Ceux-ci ont été introduits dans un calcul de facteurs de structure avec des facteurs de température isotropes égaux à ceux de l'atome lourd porteur. Le facteur R est alors égal à 0,095. A ce stade, et jusqu'à la fin de l'affinement, nous avons introduit le schéma de pondération suivant:

$$w^{-1} = \frac{\sigma^2(|F_o|^2)}{|F_o|^2} + p^2|F_c|^2 \quad \text{avec } p = 0,04.$$

Le premier terme de cette expression correspond à l'erreur statistique de comptage et le deuxième, à l'erreur de positionnement.

Les facteurs de température isotropes des atomes d'hydrogène étant maintenus constants, quelques cycles d'affinement conduisent aux valeurs finales des facteurs:

$$R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o| = 0,077$$

et

$$R_w = |\Sigma w|F_o| - |F_c||^2 / \Sigma w|F_o|^2|^{1/2} = 0,088.$$

Les coordonnées des atomes lourds sont données dans le Tableau 2 et celles des atomes d'hydrogène dans le Tableau 3 (facteurs de température isotropes). La Fig. 1 donne une vue en perspective de la molécule.*

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33050: 23 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.

Tableau 3. *Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes (Å²) des atomes d'hydrogène*

	x	y	z	B
H(C11)	0,0750 (42)	0,4240 (19)	0,5387 (29)	2,47
H(C12)	0,2572 (44)	0,4993 (21)	0,4910 (32)	3,63
H(C13)	0,4780 (49)	0,5281 (23)	0,6279 (36)	4,37
H(C14)	0,4936 (49)	0,4785 (23)	0,8087 (32)	4,47
H(C15)	0,3021 (45)	0,4045 (22)	0,8605 (31)	3,41
H(C17)	0,2955 (43)	0,2488 (21)	0,6357 (31)	3,04
H(C18)	0,5521 (44)	0,2528 (22)	0,7059 (31)	3,84
H(C19)	0,6541 (46)	0,2103 (23)	0,9012 (32)	3,78
H(C20)	0,4815 (47)	0,1657 (22)	1,0128 (34)	3,79
H(C21)	0,2324 (41)	0,1634 (20)	0,9408 (29)	2,66
H ₁ (C1)	-0,1151 (44)	0,4369 (23)	0,6696 (33)	3,40
H ₂ (C1)	-0,1452 (46)	0,4170 (21)	0,7930 (33)	3,40
H(C2)	0,0776 (38)	0,3430 (18)	0,8270 (28)	1,90
H(C3)	0,0410 (38)	0,2833 (18)	0,5956 (29)	1,81
H(C5)	-0,0459 (38)	0,2478 (18)	0,8899 (29)	1,91
H(N4)	-0,0774 (39)	0,0492 (19)	0,7633 (29)	2,15
H ₁ (C9)	-0,3808 (47)	0,1597 (23)	0,4903 (34)	4,48
H ₂ (C9)	-0,3761 (49)	0,0752 (23)	0,4728 (34)	4,48
H ₃ (C9)	-0,4518 (49)	0,0839 (23)	0,5613 (35)	4,48

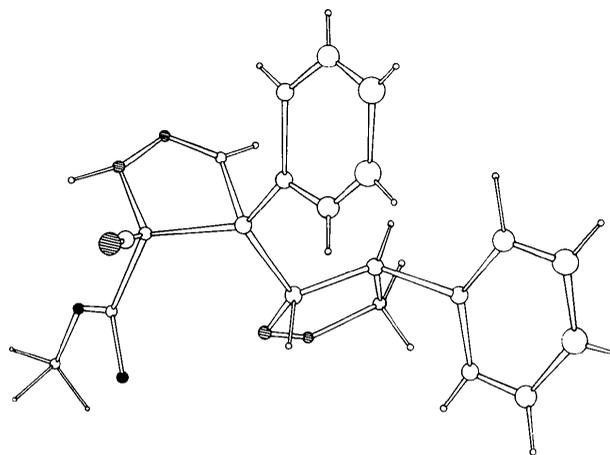


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule: ● azote, ○ carbone, ● oxygène.

Description de la structure et discussion

La Fig. 2 donne les distances interatomiques et les angles de valence entre atomes lourds (écarts types moyens respectivement égaux 0,004 Å et 0,24°) ainsi que la numérotation de ces atomes. Les distances et les angles incluant des atomes d'hydrogène sont réunis dans le Tableau 4 (écarts types moyens de 0,038 Å et 2,3°). La Fig. 3 donne une vue de l'empilement des motifs dans la maille.

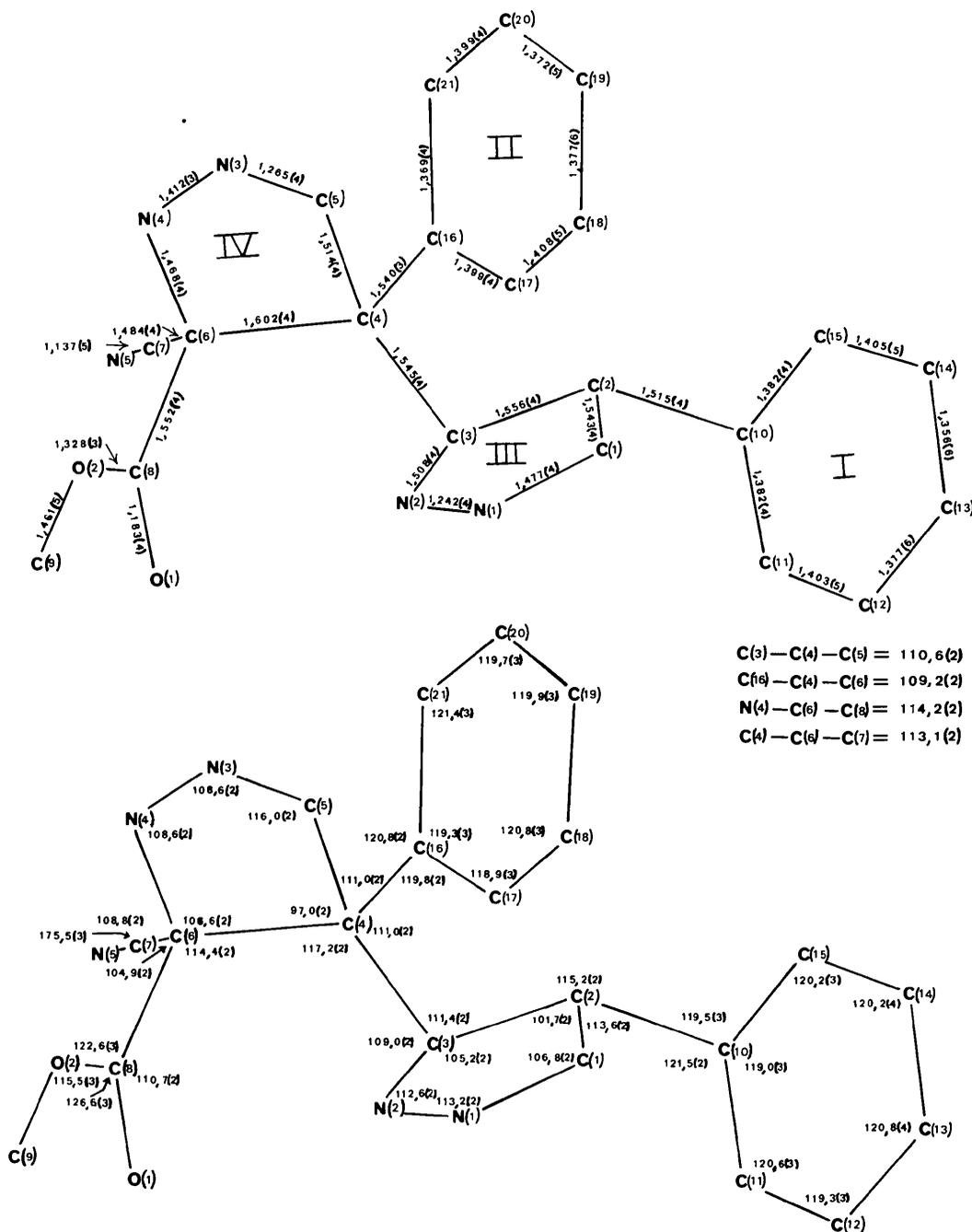
Les distances C—H varient de 0,91 à 1,07 Å (valeur moyenne: 0,99 Å) tandis que la liaison N—H est égale à

0,86 Å: ces valeurs peuvent être tenues pour correctes, compte tenu de la difficulté de localisation des atomes d'hydrogène par les rayons X.

La longueur des liaisons C—C dans les cycles benzéniques varie de 1,356 à 1,408 Å avec des valeurs moyennes de 1,384 et 1,387 Å. Ces valeurs ne sont pas significativement éloignées de la valeur généralement admise. Les angles varient entre 118,9 et 121,4° (120,0° en moyenne pour chaque cycle). Le Tableau 5 donne l'équation des plans moyens des deux cycles benzéniques (plans I et II) ainsi que l'écart des atomes à ces plans. Les écarts maximums étant respectivement de 0,009 et 0,008 Å, la planéité de ces cycles apparaît clairement.

Tableau 4. *Distances (Å) et angles (°) incluant des atomes d'hydrogène*

Les déviations standard sont indiquées entre parenthèses.							
C(11)—H(C11)	0,96 (4)	C(17)—H(C17)	1,03 (4)	C(1)—H ₁ (C1)	0,97 (4)	N(4)—H(N4)	0,86 (3)
C(12)—H(C12)	0,99 (4)	C(18)—H(C18)	0,97 (4)	C(1)—H ₂ (C1)	1,04 (4)	C(9)—H ₁ (C9)	0,91 (4)
C(13)—H(C13)	0,96 (4)	C(19)—H(C19)	0,99 (4)	C(2)—H(C2)	1,07 (3)	C(9)—H ₂ (C9)	0,95 (4)
C(14)—H(C14)	0,93 (4)	C(20)—H(C20)	1,02 (4)	C(3)—H(C3)	1,02 (3)	C(9)—H ₃ (C9)	1,00 (4)
C(15)—H(C15)	0,99 (4)	C(21)—H(C21)	0,93 (4)	C(5)—H(C5)	1,01 (3)		
C(10)—C(11)—H(C11)	125 (2)	C(18)—C(19)—H(C19)	124 (2)	C(2)—C(3)—H(C3)	114 (2)		
C(12)—C(11)—H(C11)	115 (2)	C(20)—C(19)—H(C19)	115 (2)	C(4)—C(3)—H(C3)	116 (2)		
C(11)—C(12)—H(C12)	117 (2)	C(19)—C(20)—H(C20)	122 (2)	N(2)—C(3)—H(C3)	97 (2)		
C(13)—C(12)—H(C12)	124 (2)	C(21)—C(20)—H(C20)	118 (2)	C(4)—C(5)—H(C5)	123 (2)		
C(12)—C(13)—H(C13)	120 (3)	C(20)—C(21)—H(C21)	113 (2)	N(3)—C(5)—H(C5)	120 (2)		
C(14)—C(13)—H(C13)	119 (3)	C(16)—C(21)—H(C21)	124 (2)	C(6)—N(4)—H(N4)	113 (2)		
C(13)—C(14)—H(C14)	125 (3)	C(2)—C(1)—H ₁ (C1)	111 (2)	N(3)—N(4)—H(N4)	118 (2)		
C(15)—C(14)—H(C14)	115 (3)	N(1)—C(1)—H ₁ (C1)	104 (2)	O(2)—C(9)—H ₁ (C9)	108 (3)		
C(14)—C(15)—H(C15)	122 (2)	H ₁ (C1)—C(1)—H ₂ (C1)	106 (3)	O(2)—C(9)—H ₂ (C9)	113 (3)		
C(10)—C(15)—H(C15)	118 (2)	C(2)—C(1)—H ₂ (C1)	114 (2)	O(2)—C(9)—H ₃ (C9)	100 (2)		
C(16)—C(17)—H(C17)	120 (2)	N(1)—C(1)—H ₂ (C1)	114 (2)	H ₁ (C9)—C(9)—H ₂ (C9)	110 (4)		
C(18)—C(17)—H(C17)	120 (2)	C(1)—C(2)—H(C2)	110 (2)	H ₁ (C9)—C(9)—H ₃ (C9)	136 (4)		
C(17)—C(18)—H(C18)	112 (2)	C(3)—C(2)—H(C2)	108 (2)	H ₂ (C9)—C(9)—H ₃ (C9)	89 (4)		
C(19)—C(18)—H(C18)	127 (2)	C(10)—C(2)—H(C2)	109 (2)				

Fig. 2. Distances interatomiques (Å) et angles de valence ($^{\circ}$) entre atomes lourds.

La géométrie du groupement CN est conforme aux données de la littérature. Le Tableau 5 donne l'équation du plan moyen (plan V) du groupement méthoxycarbonyl ainsi que les déviations des atomes à ce plan. L'écart maximum observé étant de 0,012 Å, ce groupement est donc quasi plan. L'angle de torsion autour de la liaison C(8)—O(2) est égal à 2,9 $^{\circ}$ et cette

valeur est comparable à celles observées dans deux dérivés du *meso*-dibromobutane (3,0 et 2,3 $^{\circ}$) (Rabinovich & Shakked, 1977) et dans le diester méthylique de l'acide *meso*-tartrique (3,0 et 1,0 $^{\circ}$) (Kroon & Kanters, 1973). Le Tableau 6 compare les géométries des groupements ester de quelques composés récemment publiés dans la littérature. Dans tous

Tableau 5. Plans moyens de la molécule et distances (Å) des atomes à ces plans

Les équations des plans sont données sous la forme $AX + BY + CZ + D = 0$ où X, Y, Z sont exprimés en Å par rapport à un système d'axes orthogonaux parallèles à a, b et c^* .

Plan I: cycle benzénique, atomes C(10) à C(15)

$$0,5049X - 0,8194Y - 0,2714Z + 8,1474 = 0$$

C(10)	0,0090	C(2)	0,0035
C(11)	-0,0020	H(C11)	0,0152
C(12)	-0,0050	H(C12)	-0,0616
C(13)	0,0051	H(C13)	-0,0710
C(14)	0,0019	H(C14)	-0,0469
C(15)	-0,0090	H(C15)	-0,0482

Plan II: cycle benzénique, atomes C(16) à C(21)

$$0,0778X - 0,9407Y - 0,3303Z + 6,6346 = 0$$

C(16)	0,0080	C(4)	0,0807
C(17)	-0,0055	H(C17)	0,0659
C(18)	0,0010	H(C18)	-0,1114
C(19)	0,0013	H(C19)	-0,1313
C(20)	0,0010	H(C20)	0,0366
C(21)	-0,0057	H(C21)	0,1999

Plan III: atomes C(1), C(3), N(1) et N(2)

$$0,2563X + 0,4024Y - 0,8762Z + 5,3694 = 0$$

C(1)	-0,0043	C(2)	-0,1137
C(3)	0,0042	H ₁ (C1)	0,8547
N(1)	0,0082	H ₂ (C1)	-0,7176
N(2)	-0,0081	H(C2)	-1,0951
		H(C3)	0,9377
		C(4)	-1,1646
		C(10)	0,9103
		C(15)	0,4834
		C(17)	-0,0635

Plan IV: atomes C(4), C(5), N(3), N(4)

$$-0,7514X + 0,1489Y - 0,6428Z + 4,4599 = 0$$

C(4)	0,0015	C(6)	0,4526
C(5)	-0,0027	H(C5)	-0,0912
N(3)	0,0028	H(N4)	0,3774
N(4)	-0,0015		

Plan V: atomes C(8), C(9), O(1), O(2)

$$0,2200X - 0,9554Y - 0,1969Z + 4,1501 = 0$$

C(8)	-0,0120	C(6)	0,0185
C(9)	-0,0046		
O(1)	0,0064		
O(2)	0,0102		

Angles dièdres (°)

Plan	I	II	III	IV
V	18,7	11,2	81,2	79,6
IV	70,9	89,2	64,9	
III	87,6	86,1		
II	25,9			

les cas, on observe une quasi planéité de ce groupement. Les résultats concernant les longueurs et les angles des liaisons sont identiques à ceux de Kroon & Kanters (1973) d'une part et de Rabinovich & Shakked (1977)

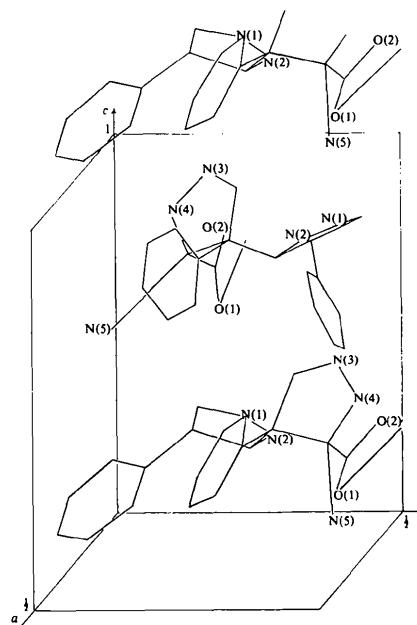


Fig. 3. Empilement des motifs dans la maille.

d'autre part: les valeurs des liaisons C=O et C-O et des angles C-C-O et C-C=O sont significativement différentes de celles observées dans les acides carboxyliques. Il est à noter enfin, comme dans la plupart des cas, que le groupement méthoxycarbonyle de la bipyrazoline étudiée a une configuration *syn*.

Le Tableau 7 donne les caractéristiques géométriques comparées du cycle $\Delta 1$ -pyrazoline étudié et de deux dérivés observés dans la littérature. Les résultats sont dans l'ensemble très comparables, en particulier en ce qui concerne la double liaison N(1)-N(2): les longueurs de liaisons et les angles varient dans le même sens. Ainsi la liaison C(1)-N(1) est plus courte que la liaison C(3)-N(2); de même l'angle C(1)-C(2)-C(3) s'écarte dans les trois cas de la valeur calculée pour un pentagone régulier (108°), la présence de la double liaison impliquant de fortes tensions au sein de l'hétérocycle. Cette double liaison entraîne la coplanéité des quatre atomes N(1), N(2), C(1), C(3), ce qui est confirmé dans le Tableau 5 (plan III) par un écart maximum au plan moyen de 0,0082 Å. Nous avons également calculé l'angle dièdre entre ce plan moyen et celui formé par C(1), C(2) et C(3): alors que dans les deux autres dérivés, cet angle a pour valeurs respectives $29,6^\circ$ et $27,0^\circ$, dans la présente étude, cette valeur n'est que de $6,7^\circ$. Cet hétérocycle se rapproche donc nettement de la planéité, l'écart de C(2) au plan moyen des quatre autres atomes étant de 0,1137 Å. Pour Rousseaux, Meunier-Piret, Putzeys, Germain & Van Meerssche (1972), la valeur de $29,6^\circ$ aurait pour effet d'écarter les substituants portés par les atomes C(2) et

Tableau 6. Géométrie du groupement ester dans quelques dérivés

La numérotation des atomes est celle adoptée dans le présent travail. Les distances sont en Å et les angles en degrés.

	C(8)—O(1)	C(8)—O(2)	O(2)—C(9)	C(6)—C(8)—O(1)	C(6)—C(8)—O(2)	O(1)—C(8)—O(2)	C(8)—O(2)—C(9)
(a)	1,190	1,341	1,450	126,2	109,5	124,2	116,3
(a)	1,198	1,329	1,448	124,4	109,9	125,7	116,3
(b)	1,188	1,325	1,463	127,0	108,3	124,5	116,2
(c)	1,187	1,322	1,453	125,1	110,1	124,7	117,2
(d)	1,186	1,326	1,457	126,5	109,0	124,4	117,4
(e)	1,197	1,334	1,444	124,2	114,4	121,4	116,0
(f)	1,191	1,336	1,452	124,2	111,1	124,7	115,5
(g)	1,197	1,313	1,468	123,0	112,2	124,8	115,1
(h)	1,198	1,335	1,442	126,1	111,0	123,0	116,5
(h)	1,196	1,331	1,442	126,3	110,1	123,5	116,4
(i)	1,195	1,310	1,451	122,3	113,6	124,0	116,8
(j)	1,215	1,341	1,439	122,9	114,5	122,6	115,9
(j)	1,190	1,333	1,447	125,0	110,3	124,6	117,0
(j)	1,209	1,327	1,436	124,0	111,8	124,1	116,5
(j)	1,185	1,331	1,467	122,8	111,5	125,6	115,6
(k)	1,210	1,332	1,455	123,8	114,7	121,5	117,4
(k)	1,205	1,324	1,459	124,0	112,0	123,9	116,3
(k)	1,184	1,308	1,472	125,2	111,1	123,6	115,6
(k)	1,197	1,331	1,462	125,8	109,5	124,6	116,0
(k)	1,207	1,309	1,455	121,7	113,7	124,8	116,5
(k)	1,192	1,314	1,458	122,4	112,2	125,2	115,1
Présent travail	1,183	1,328	1,461	122,6	110,7	126,6	115,5
Valeur moyenne	1,195	1,326	1,454	124,3	111,4	124,2	116,2
$S = r_i - \bar{r} ^2 / (n - 1)^{1/2}$	0,009	0,010	0,010	1,5	1,8	1,2	0,7

Références: (a) Diméthyle ester de l'acide *meso*-tartrique (Kroon & Kanters, 1973). (b) Dihydro-3,4 isocoumarin-3-carboxylate de méthyle (Michel & Durant, 1976). (c) Dihydro-3,4 isocarbostyryl-3-carboxylate de D-méthyle (Michel, Walnier & Durant, 1976). (d) Dérivé de la $\Delta 1$ -pyrazoline (Rousseaux *et al.*, 1972). (e) Dérivé de l'ent-trachyloban-19-oate de méthyle (Ferguson, Marsh & McCrindle, 1976). (f) Benzoate de méthyle chrome tricarbonyle (Saillard & Grandjean, 1976). (g) Méthoxycarbonyl-6a éthoxycarbonyl-3 furo[3,4-c]- $\Delta 2$ -pyrazolone-4 (De Camp & Pelletier, 1975). (h) Phenyl-3 1*H*-indène-1,2-dicarboxylate de diméthyle (Hanson, 1977). (i) Méthyle ester de (diméthoxy-2,6 phényl) pénicilline (méthyle ester de méthicilline) (Blanpain, Melebeck & Durant, 1977). (j) Dérivé de la quinolinetétracarboxylate (Acheson, Procter & Critchley, 1977). (k) Dérivé de la quinolinetétracarboxylate (Abbott, Acheson, Forder, Watkin & Carruthers, 1977).

Tableau 7. Géométrie de l'hétérocycle $\Delta 1$ -pyrazoline dans quelques dérivés

La numérotation des atomes est celle adoptée dans le présent travail. Les distances sont en Å et les angles en degrés.

	(a)	(b)	Présent travail
Distances			
C(1)—C(2)	1,548	1,529	1,543
C(2)—C(3)	1,515	1,518	1,556
C(1)—N(1)	1,482	1,496	1,477
C(3)—N(2)	1,510	1,549	1,508
N(1)—N(2)	1,240	1,235	1,242
Angles			
C(1)—C(2)—C(3)	99,1	100,9	101,7
C(2)—C(3)—N(2)	103,0	103,9	105,2
C(3)—N(2)—N(1)	111,5	110,1	112,6
N(2)—N(1)—C(1)	111,3	112,8	113,2
N(1)—C(1)—C(2)	105,6	104,9	106,8

(a) Dérivé de la $\Delta 1$ -pyrazoline (Rousseaux *et al.*, 1972). (b) Diméthoxycarbonyl-3,3 *p*-chlorophényl-4 $\Delta 1$ -pyrazoline (Saguez, 1969).

C(3) d'une position éclipsée qu'ils occuperaient si le cycle était plan. Saguez (1969) considère de la même façon des interactions stériques. Dans notre cas, la quasi planéité du cycle $\Delta 1$ -pyrazoline peut trouver son origine dans une interaction des deux cycles aromatiques. En effet, étant donné la conformation générale adoptée par la molécule dans la maille (Fig. 1), si l'atome C(2) se trouvait nettement hors du plan moyen des quatre autres atomes du cycle et du côté de C(4), ceci aurait pour conséquence de rapprocher les deux cycles benzéniques. Or ces derniers se trouvent dans deux plans faisant entre eux un angle relativement faible (25,9°) et, de plus, deux contacts de van der Waals intramolécules [C(17)—C(10) = 3,364 et C(17)—C(15) = 3,472 Å] confirment cette interaction. Il est à noter également qu'une conformation inverse [C(2) de l'autre côté du plan moyen] supprime toutes ces interactions mais ne peut être envisagée du fait de contacts intermoléculaires importants avec les atomes d'hydrogène des autres molécules (Tableau 9).

La conformation presque plane de la $\Delta 1$ -pyrazoline

semble donc s'expliquer par un équilibre entre des interactions stériques intramoléculaires et des contacts intermoléculaires. Mais ceci n'interdit nullement qu'en solution elle puisse adopter la conformation classique avec un angle dièdre de l'ordre de 25° . Ceci a été étudié en particulier par Danion-Bougot & Carrié (1973 et références citées).

En ce qui concerne le cycle $\Delta 2$ -pyrazoline, les données observées et celles de la littérature sont réunies dans le Tableau 8. Mis à part le chlorure de pyrazolinium (a) (Nardelli & Fava, 1962) et la *N*-nitro-pyrazoline (b) (Sabesan & Venkatesan, 1971) qui ne sont cités que pour mémoire, du fait de leur caractère particulier, les pyrazolines (c), (d) et (e) (Cheung, Melville, Overton, Robertson & Sim, 1966; Duffin, 1968; Harlow & Simonsen, 1976) possèdent des systèmes π étendus $Ph-C=N-N-Ph$ qui tendent à rendre l'ensemble plan. Ceci explique la faible valeur observée pour l'angle dièdre. Par contre, en l'absence de système π comme dans les composés (f) (Dupont, Toussaint, Dideberg, Braham & Noels, 1975) et (g) (De Camp & Pelletier, 1975) l'angle dièdre est plus important ($16,7$ et $25,1^\circ$). Le composé étudié dans cet article ne possède pas de système π et on observe effectivement un angle dièdre important: l'atome C(6) s'écarte du plan moyen de la $\Delta 2$ -pyrazoline d'un angle de $27,9^\circ$ et est en équilibre entre des interactions de van der Waals avec C(17) [$C(6)-C(17) = 3,359 \text{ \AA}$] C(21) [$C(6)-C(21) = 3,367 \text{ \AA}$] et N(2) [$C(6)-N(2) = 3,079 \text{ \AA}$]. Il est remarquable que les valeurs les plus importantes soient observées dans le cas de $\Delta 2$ -pyrazolines portant un hydrogène sur l'azote et il semble que cette seule caractéristique puisse expliquer de telles valeurs, les effets électroniques et stériques dus au substituant porté par l'azote étant éliminés.

Les autres caractéristiques géométriques des $\Delta 2$ -pyrazolines donnent lieu à une dispersion sensible due principalement à leurs différences structurales notables. Ceci est par exemple le cas de la double liaison C(5)-N(3), en moyenne plus longue dans le cas de composés où un système π entre en jeu, la liaison n'ayant plus un caractère de double liaison pure. Enfin dans l'ensemble de ces $\Delta 2$ -pyrazolines, la liaison C(4)-C(5) est en général plus courte que la liaison C(4)-C(6). Cependant, dans notre cas, cette dernière nous semble anormalement longue, mais nous ne pouvons avancer une hypothèse satisfaisante quant à cet allongement.

Le Tableau 9 donne les distances intermoléculaires inférieures à $3,50 \text{ \AA}$ ($3,0 \text{ \AA}$ lorsqu'interviennent des atomes d'hydrogène). Seuls trois contacts avec les atomes lourds sont inférieurs à $3,50 \text{ \AA}$. Parmi ceux-ci O(1)-H(C5)^b-C(5)^b pourrait correspondre à une liaison hydrogène faible. En effet O(1)-H(C5)^b = $2,282$; H(C5)^b-C(5)^b = $1,008 \text{ \AA}$ et l'angle O(1)-H(C5)^b-C(5)^b = 176° . Les autres longueurs correspondent à des contacts normaux et la cohésion du cristal est due aux forces de van der Waals.

Tableau 8. Géométrie de l'hétérocycle $\Delta 2$ -pyrazoline dans quelques dérivés

La numérotation est celle adoptée dans le présent travail. Les distances sont en Å et les angles en degrés. Les valeurs moyennes et les variances sont calculées sans tenir compte du composé (a).

	Angle entre les plans moyens de										
	C(4)-C(5)	C(5)-N(3)	C(4)-C(6)	C(6)-N(4)	N(3)-N(4)	C(5)-N(3)	C(5)-C(5)-C(4)	C(4)-C(6)-N(4)	C(6)-N(4)-N(3)	N(4)-N(3)-C(5)	C(4)-C(5)-N(3)-N(4) et de C(4)-C(6)-N(4)
(a)	1,473	1,255	1,472	1,498	1,468	102,5	105,5	107,7	106,9	117,4	0,0
(b)	1,498	1,341	1,532	1,479	1,405	103,3	100,6	116,9	103,0	116,1	1,0
(c)	1,524	1,275	1,531	1,437	1,451	103,0	102,5	113,3	106,6	114,2	0,0
(d)	1,488	1,333	1,521	1,493	1,336	102,4	102,7	112,1	109,4	112,6	8,7
(e)	1,503	1,304	1,530	1,473	1,373	102,9	102,3	112,5	109,3	112,7	1,7
(f)	1,502	1,298	1,540	1,488	1,365	101,7	100,7	112,6	108,1	113,9	16,7
(g)	1,500	1,298	1,526	1,455	1,371	101,6	99,9	111,7	108,2	111,7	25,2
Présent travail	1,514	1,265	1,602	1,468	1,412	97,0	101,6	108,6	108,6	116,0	27,9
Valeur moyenne	1,504	1,302	1,540	1,470	1,388	101,7	101,5	112,6	107,6	113,9	
$S = (r_i - \bar{r})^2 $ ($n - 1$) ^{1/2}	0,012	0,027	0,027	0,019	0,038	2,2	1,1	2,4	2,2	1,7	

Références: (a) Hydrochlorure de pyrazoline (Nardelli & Fava, 1962). (b) *p*-Bromophényl-3 nitroso-1 $\Delta 2$ -pyrazoline (Sabesan & Venkatesan, 1971). (c) *p*-Iodophényl-1 phényl-3 pyrazoline adduct d'isocolombine (Cheung *et al.*, 1966). (d) Diphenyl- $\Delta 2$ -pyrazoline (Duffin, 1968). (e) Dihydro-3a,8b diphenyl-1,3 indénol-1,2-c]pyrazolone-4(1H) (Harlow & Simonsen, 1976). (f) Aminal du dimère de la méthoxycarbonyl-3 méthyl-5 $\Delta 2$ -pyrazoline (Dupont *et al.*, 1975). (g) Méthoxycarbonyl-6a éthoxycarbonyl-3 furo[3,4-c]- $\Delta 2$ -pyrazolone-4 (De Camp & Pelletier, 1975).

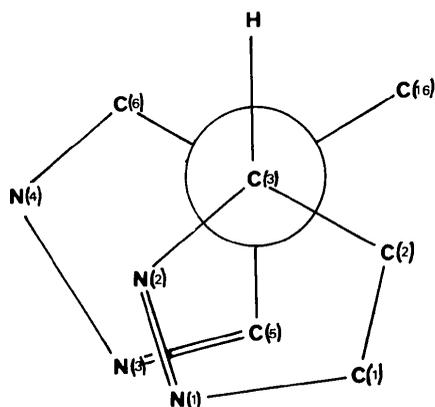


Fig. 4. Configuration de la liaison C(2)–C(3) selon Newman.

Tableau 9. Distances intermoléculaires inférieures à 3,50 Å (inférieures à 3,00 Å pour les contacts faisant intervenir des atomes d'hydrogène)

Code de symétrie

(a)	$-x$	$\frac{1}{2} + y$,	$\frac{3}{2} - z$	(g)	$1 - x$,	$-\frac{1}{2} + y$,	$\frac{3}{2} - z$
(b)	x ,	$\frac{1}{2} - y$,	$-\frac{1}{2} + z$	(h)	$-x$,	$-y$,	$1 - z$
(c)	$1 + x$,	$\frac{1}{2} - y$,	$\frac{1}{2} + z$	(i)	$1 - x$,	$1 - y$,	$1 - z$
(d)	$-1 + x$,	$\frac{1}{2} - y$,	$-\frac{1}{2} + z$	(j)	$-1 + x$,	y ,	z
(e)	x ,	$\frac{1}{2} - y$,	$\frac{1}{2} + z$	(k)	$1 + x$,	y ,	z
(f)	$-x$,	$-\frac{1}{2} + y$,	$\frac{3}{2} - z$				

O(1)–H(C5) ^b	2,282	H(17)–H(20) ^b	2,842
H(14)–H ₂ (C9) ^c	2,337	N(3)–H(19) ^f	2,848
H(12)–H ₁ (C1) ^h	2,423	N(5)–H(14) ^e	2,876
H(11)–H(21) ^b	2,516	N(2)–H(18) ^g	2,879
H(14)–H ₃ (C9) ^a	2,516	H(21)–H(C3) ^e	2,894
H(C3)–H(C5) ^b	2,549	C(12)–H(21) ^b	2,947
H(19)–H ₁ (C9) ^c	2,592	N(1)–H(20) ^d	2,951
N(3)–H(11) ^e	2,615	H(12)–H(21) ^b	2,958
H ₁ (C1)–H(N4) ^a	2,670	C(15)–H(N4) ^a	2,970
N(1)–H(18) ^g	2,678	N(5)–H ₂ (C1) ^f	2,983
O(1)–H ₂ (C1) ^b	2,706	N(5)–H ₂ (C9) ^k	2,983
C(11)–H(21) ^b	2,730	H(15)–H ₂ (C9) ^c	2,984
C(10)–H(N4) ^a	2,736	N(4)–H ₁ (C1) ^f	2,986
H(18)–H(20) ^b	2,737	N(5)–H ₂ (C9) ^h	2,988
O(1)–H(C2) ^b	2,748	H(12)–H(13) ^f	2,996
H(19)–H(C5) ^k	2,775	C(5)–O(1) ^e	3,288
H(17)–H(21) ^b	2,812	C(1)–O(1) ^e	3,403
C(11)–H(N4) ^e	2,824	C(11)–H(4) ^a	3,424
C(19)–H ₁ (C9) ^c	2,836		

En conclusion, cette étude cristallographique a permis de déterminer sans ambiguïté la configuration relative des atomes C(3) et C(4) liant un cycle $\Delta 1$ -pyrazoline et un cycle $\Delta 2$ -pyrazoline (Fig. 4) – donnée nécessaire pour discuter l'induction asymétrique observée lors de la cycloaddition d'un dipôle-1,3 à une double liaison (Martelli & Carrié, 1977) – et de tirer quelques conclusions quant aux conformations des cycles $\Delta 1$ -pyrazoline et $\Delta 2$ -pyrazoline. A notre connaissance, cette détermination structurale est la pre-

mière portant sur une bipyrazoline et il est probable que cette seule constatation peut expliquer les variations observées avec les données de la littérature, en particulier, celles concernant les angles dièdres de chaque hétérocycle.

Les auteurs remercient MM Carrié et Martelli d'avoir suggéré cette étude ainsi que M Le Marouille pour avoir collecté les données aux rayons X.

Références

- ABBOTT, P. J., ACHESON, R. M., FORDER, R. A., WATKIN, D. J. & CARRUTHERS, J. R. (1977). *Acta Cryst.* B33, 898–900.
- ACHESON, R. M., PROCTER, G. & CRITCHLEY, S. R. (1977). *Acta Cryst.* B33, 916–918.
- BLANPAIN, P., MELEBECK, M. & DURANT, F. (1977). *Acta Cryst.* B33, 580–582.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORFLS. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CHEUNG, K. K., MELVILLE, D., OVERTON, K. H., ROBERTSON, J. M. & SIM, G. A. (1966). *J. Chem. Soc. B*, pp. 853–861.
- DANION-BOUGOT, R. & CARRIÉ, R. (1973). *Org. Magn. Reson.* 5(10), 453–457.
- DE CAMP, W. H. & PELLETIER, S. W. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2349–2351.
- DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1973). *Acta Cryst.* A29, 231–234.
- DÉLUGEARD, Y. & MESSAGER, J. C. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2809–2812.
- DUFFIN, B. (1968). *Acta Cryst.* B24, 1256–1261.
- DUPONT, L., TOUSSAINT, J., DIDEBERG, O., BRAHAM, J. N. & NOELS, A. F. (1975). *Acta Cryst.* B31, 548–551.
- FERGUSON, G., MARSH, W. C. & MCCRINDLE, R. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1231–1236.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
- HANSON, A. W. (1977). *Acta Cryst.* B33, 891–893.
- HARLOW, R. L. & SIMONSEN, S. H. (1976). *Acta Cryst.* B32, 2314–2319.
- KROON, J. & KANTERS, J. A. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1278–1283.
- LESSINGER, L. (1976). *Acta Cryst.* A32, 538–550.
- MARTELLI, J. & CARRIÉ, R. (1977). *Tetrahedron*. A paraître.
- MICHEL, A. G. & DURANT, F. (1976). *Acta Cryst.* B32, 321–323.
- MICHEL, A. G., WALNIER, A. & DURANT, F. (1976). *Acta Cryst.* B32, 323–326.
- NARDELLI, M. & FAVA, G. (1962). *Acta Cryst.* 15, 214–218.
- RABINOVICH, D. & SHAKKED, Z. (1977). *Acta Cryst.* B33, 809–815.
- ROUSSEAU, M. P., MEUNIER-PIRET, J., PUTZEYS, J. P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1720–1724.
- SABESAN, M. N. & VENKATESAN, K. (1971). *Acta Cryst.* B27, 986–993.
- SAGUEZ, H. (1969). Thèse de 3ème cycle, Rennes.
- SAILLARD, J. Y. & GRANDJEAN, D. (1976). *Acta Cryst.* B32, 2285–2289.