

NARKHEDE, D. D. (1990). PhD Thesis, Indian Institute of Technology, Bombay, India.
 PACHLER, K. G. R. & UNDERWOOD, W. G. E. (1967). *Tetrahedron*, **23**, 1817–1826.
 PERRIN, R. P. & CRUICKSHANK, I. A. M. (1969). *Phytochemistry*, **8**, 971–978.

SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 SHELDRIK, G. M. (1986). In *Crystallographic Computing 3*, edited by G. M. SHELDRIK, C. KRÜGER & R. GODDARD, pp. 175–189. Oxford Univ. Press.
 VANETTEN, D. H. (1976). *Phytochemistry*, **15**, 655–659.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 1866–1868

Étude Conformationnelle du Bi(triazole-1,2,4)-3,4'

PAR M. AOUIAL

Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Département de chimie, Avenue Ibn Batouta, BP: 1014, Rabat, Maroc

PH. VIALLEFONT

Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier, France

ET L. EL AMMARI*

Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe (TH), Postfach 6380, Kaiserstr. 12, 7500 Karlsruhe, L'Allemagne

(Reçu le 22 juin 1990, accepte le 17 décembre 1990)

Abstract. $C_4H_4N_6$, $M_r = 136.11$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 7.633$ (5), $b = 5.729$ (3), $c = 12.872$ (7) Å, $\beta = 94.15$ (5)°, $V = 561.5$ (2) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.65$, $D_x = 1.61$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 11.1$ cm⁻¹, $F(000) = 280$, room temperature, $R = 0.036$, $wR = 0.041$ for 1072 reflections. The two triazole rings are in envelope conformations with a dihedral angle of 8.5° between their mean planes. Molecules are held together in the crystalline state by van der Waals forces.

Introduction. Dans le cadre des recherches effectuées en séries bitriazoles (Aouial, Bernardini & Viallefont, 1977, 1978; Aouial, 1976, 1989) et afin de rendre compte des propriétés spectrales ultraviolettes du bitriazole-3,4', une étude cristallographique de ce dernier a été entreprise dans le but de préciser la géométrie de cette molécule et de mettre en évidence d'éventuelles interactions des deux noyaux aromatiques. Tous les cycles triazoles cités dans ce mémoire sont de type triazole-1,2,4.

On connaît la structure du triazole par diffraction des rayons X soit à la température ambiante (Deuschl, 1965), soit à basse température (Goldstein, Ladell & Abowitz, 1969; Jeffrey, Ruble & Yates, 1983) ainsi que celles d'un certain nombre de bitriazoles de jonction N(4)—N(4') (Domiano, 1977;

Vreugdenhil, Haasnoot, de Graaff, Nieuwenhuis, Reefman & Reedijk, 1987). En revanche celle de bitriazole-3,4' n'avait pas encore été résolue. Une étude par diffraction des rayons X nous a permis de définir la symétrie cristalline et la résolution de la structure du bitriazole-3,4' à la température ambiante. Ce mémoire comporte l'exposé des résultats ainsi qu'une discussion permettant d'établir l'influence de la position relative dans l'espace des deux groupements triazoles sur la longueur de la liaison de jonction C(3)—N(4').

Partie expérimentale. Le bitriazole-3,4' est obtenu à partir de l' amino-3 triazole par réaction avec le *N,N*-diformylhydrazine (Wiley & Hart, 1953). La recristallisation dans un mélange à volumes égaux d'eau et de méthanol conduit à l'obtention des monocristaux transparents et de bonne qualité. La densité a été mesurée par picnométrie dans le benzène. Le cristal utilisé pour la résolution de la structure à une forme parallélépipédique allongée suivant la direction [010] (dimensions 0,17 × 0,35 × 0,12 mm). Une étude par diffraction des rayons X à l'aide d'une chambre de Weissenberg montre que ce composé cristallise dans un système monoclinique avec les conditions de diffractions suivantes: $h0l$ $h + l = 2n$, $h00$ $h = 2n$, $00l$ $l = 2n$, $0k0$ $k = 2n$, ce qui conduit sans ambiguïté au groupe d'espace $P2_1/n$. Les paramètres de la maille ont été affinés à l'aide de 25 réflexions indépendantes ($6 \leq 2\theta \leq 29^\circ$) mesurées

* Présente adresse: Laboratoire de Chimie du Solide appliquée, Faculté des Sciences, Avenue Ibn Batouta, Rabat, Maroc.

avec un diffractomètre automatique de type Syntex-R3. Le nombre de réflexions totales collectées est de 3719 (ω/θ scan) dont 1634 sont indépendantes ($R_{\text{int}} = 2\%$) et 1072 ayant $I \geq 3\sigma(I)$. Ces dernières sont utilisées pour la résolution et l'affinement de la structure. Le domaine exploré est $4 \leq 2\theta \leq 50^\circ$, $-10 \leq h \leq 10$, $0 \leq k \leq 7$, $-16 \leq l \leq 16$. La stabilité des intensités est contrôlée par la mesure de trois réflexions standards (200, 040, 002) périodiquement après chaque intervalle de 150 réflexions. Les données ont été corrigées des effets de Lorentz et de polarisation mais pas de corrections d'absorption. Les facteurs de diffusions des atomes neutres corrigés de la dispersion anormale sont ceux donnés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV). La structure a été résolue par la méthode directe qui nous a permis de localiser les deux cycles triazoles. Le schéma de pondération utilisé est $w = [\sigma^2(F_o) + 0.0007|F_o|^2]^{-1}$. Une correction d'extinction isotrope a été faite à l'aide du programme *SHELXTL* (Sheldrick, 1983) ainsi que tous les calculs. Les facteurs d'agitation thermique de tous les atomes sauf les hydrogènes sont affinés d'une manière anisotrope. Le dernier cycle d'affinement (108 paramètres) a donné un coefficient de désaccord final $R = 0,036$, $wR = 0,041$ pour les 1072 réflexions observées. Maximum shift/e.s.d. = 0,002. La différence de Fourier final ne présente aucun pic significatif. Tous les calculs sont effectués à l'aide d'un ordinateur Nova 3.

Discussion. Le Tableau 1 donne les paramètres atomiques et les coefficients d'agitations thermiques isotropes.* L'ensemble des valeurs des distances interatomiques et des angles de valences (voir Tableau 2) montre que ces valeurs sont conformes à celles rencontrées dans la littérature pour le triazole seul (Deuschl, 1965; Goldstein *et al.*, 1969; Jeffrey *et al.*, 1983). Une vue en perspective de la molécule montre la conformation générale du motif (Fig. 1). La distance C(3)—N(4') (1,407 Å, Tableau 2), intermédiaire entre la longueur citée par Pauling (1960) pour les liaisons simples non conjuguées C—N (1,47 Å) et celles rencontrées dans la pyridine (1,3402 Å) (Bak, Hansen-Nygaard & Rastrup-Andersen, 1954), implique une conjugaison partielle entre les deux cycles triazoles de la molécule. Les orbitales délocalisées pour chaque groupement triazole interviennent peu dans la liaison C(3)—N(4'), ce qui s'explique par l'angle dièdre $8,5^\circ$ que font les deux noyaux triazoliques.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 53840: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$), facteurs de température ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) et écarts-type

$$U_{\text{eq}} = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3.$$

	x	y	z	U_{eq}
N(1)	6135 (2)	-268 (2)	1386 (1)	40 (1)
N(2)	5461 (2)	1318 (2)	2038 (1)	39 (1)
C(3)	4776 (2)	-83 (2)	2702 (1)	29 (1)
N(4)	4926 (2)	-2389 (2)	2543 (1)	36 (1)
C(5)	5809 (2)	-2416 (2)	1694 (1)	37 (1)
N(1')	3022 (2)	3167 (2)	4727 (1)	40 (1)
N(2')	2471 (2)	920 (2)	4954 (1)	42 (1)
C(3')	3030 (2)	-440 (2)	4243 (1)	38 (1)
N(4')	3932 (2)	794 (2)	3557 (1)	31 (1)
C(5')	3884 (2)	3034 (2)	3895 (1)	37 (1)
H(1)	6767	167	797	92 (7)
H(5)	6142 (21)	-3750 (29)	1357 (13)	45 (4)
H(3')	2795 (21)	-2082 (30)	4217 (13)	50 (5)
H(5')	4406 (20)	4342 (30)	3512 (13)	52 (4)

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å), angles des liaisons ($^\circ$) et écarts-type

N(1)—N(2)	1,363 (2)	N(1')—C(5')	1,298 (2)
N(1)—C(5)	1,322 (2)	N(2')—C(3')	1,297 (2)
N(2)—C(3)	1,309 (2)	C(3')—N(4')	1,357 (2)
C(3)—N(4)	1,343 (2)	N(4')—C(5')	1,357 (2)
N(4)—C(5)	1,325 (2)	C(3)—N(4')	1,407 (2)
N(1')—N(2')	1,392 (2)		
C(5)—N(1)—N(2)	110,4 (1)	C(3)—N(4')—C(3')	127,3 (1)
N(1)—N(2)—C(3)	100,3 (1)	C(3)—N(4')—C(5')	127,8 (1)
N(2)—C(3)—N(4)	117,5 (1)	C(3')—N(4')—C(5')	104,9 (1)
C(3)—N(4)—C(5)	101,0 (1)	N(4')—C(3')—N(2')	110,8 (1)
N(4)—C(5)—N(1)	110,7 (1)	C(3')—N(2')—N(1')	106,7 (1)
N(2)—C(3)—N(4')	121,2 (1)	N(2')—N(1')—C(5')	107,3 (1)
N(4)—C(3)—N(4')	121,3 (1)	N(1')—C(5')—N(4')	110,3 (1)

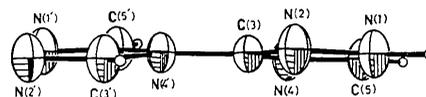


Fig. 1. Vue en perspective du bitriazole-3,4' et numérotation des atomes.

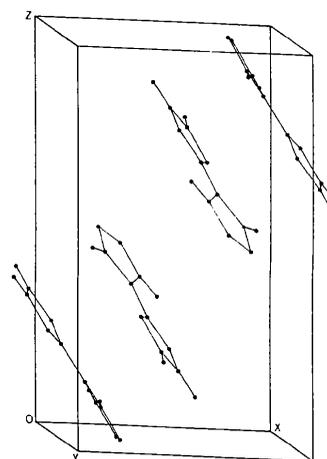


Fig. 2. Empilement moléculaire dans la maille.

Les résultats précédents nous permettent de considérer que l'un des deux cycles triazoles exercerait peu de contrainte sur l'autre en maintenant la libre rotation autour de la liaison C(3)—N(4'). L'angle de rotation est fonction de deux énergies antagonistes. La première est l'énergie de résonnance correspondant à la délocalisation électronique entre les deux noyaux triazoliques. La deuxième est due aux forces de répulsion qui apparaissent entre les substituants quand ils existent liés aux atomes de carbone C(3) et C(5') et le doublet libre des atomes d'azote N(4) et N(2).

En ce qui concerne le bitriazole-3,4', molécule non substituée donc ne présentant pas de gêne stérique, l'écart faible à la coplanéité est dû probablement à une répulsion électronique entre les paires d'électrons libres des atomes d'azote N(4), N(2) et les hydrogènes H(3'), H(5'). Ce dernier point avait été soulevé par Murrel, Gil & Van Duijneveld (1965) au cours d'une discussion concernant le phényl-2 pyridine et le bipyridyl-2,2'. Dans ces molécules la coplanéité n'est empêchée que par les interactions stériques entre atomes CH...CH et CH...N. La Fig. 2 montre l'empilement moléculaire dans la maille. Les molécules presque planes sont disposées d'une manière alternée approximativement suivant la rangée [101]. La distance interplanaire est de l'ordre de 3,34 Å. Cette valeur est comparable à celle trouvée dans le graphite où la cohésion interplanaire est assurée par des liaisons de van der Waals. Ce qui explique le clivage très facile de ces cristaux.

L'angle dièdre obtenu par radiocristallographie est parfaitement cohérent avec le résultat qualitatif obtenu en spectroscopie ultraviolette du bitriazole-3,4' ($\lambda_{\max} = 283$ nm, EtOH) (Aouial, 1989). En effet Domiano (1977) a étudié la structure du bitriazole-

4,4' et a trouvé $91,9^\circ$ pour l'angle dièdre de la jonction N(4)—N(4'). Le spectre UV (EtOH) de cette dernière molécule présente une bande d'absorption vers 215 nm. Les résultats cristallographiques expliquent la valeur trouvée en UV pour le bitriazole-3,4'.

Nous adressons nos remerciements à M le Professeur H. Wondratscheck, directeur de l'Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe (TH), pour la collecte des données et la fructueuse discussion.

Références

- AOUIAL, M. (1976). Thèse de Docteur D. 3ème cycle, USTL, Montpellier, France.
 AOUIAL, M. (1989). Thèse de Doctorat d'Etat, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc.
 AOUIAL, M., BERNARDINI, A. & VIALLEFONT, PH. (1977). *J. Heterocycl. Chem.* **14**, 397–400.
 AOUIAL, M., BERNARDINI, A. & VIALLEFONT, PH. (1978). *Org. Mass Spectrom.* **13**, 74–80.
 BAK, B., HANSEN-NYGAARD, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1954). *J. Chem. Phys.* **22**, 2013–2017.
 DEUSCHL, H. (1965). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **69**, 550–557.
 DOMIANO, P. (1977). *Cryst. Struct. Commun.* **6**, 503–506.
 GOLDSTEIN, P., LADELL, J. & ABOWITZ, G. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 135–143.
 JEFFREY, G. A., RUBLE, J. R. & YATES, J. H. (1983). *Acta Cryst.* **B39**, 388–394.
 MURREL, J. N., GIL, V. M. S. & VAN DUJNEVELD, F. B. (1965). *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, **84**, 1399–1408.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3ème éd. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 SHELDRIK, G. M. (1983). *SHELXTL*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Göttingen, L'Allemagne.
 VREUGDENHIL, W., HAASNOOT, J. G., DE GRAAFF, R. A. G., NIEUWENHUIS, H. A., REEFMAN, D. & REEDIJK, J. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 1527–1530.
 WILEY, R. H. & HART, A. J. (1953). *J. Org. Chem.* **18**, 1368–1371.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 1868–1872

Structure of Diethyl 1,2,3,3b,4a,5,6,7,8,8a,8b,9-Dodecahydro-1,5-dioxo-4,8,9-metheno-4H-cyclopenta[1,2-a:4,3-a']dipentalene-4,10-dicarboxylate

BY DEAN R. LAGERWALL,* JUDITH C. GALLUCCI† AND LEO A. PAQUETTE†

Evans Chemical Laboratories, The Ohio State University, Columbus, OH 43210, USA

(Received 3 August 1990; accepted 15 January 1991)

Abstract. $C_{24}H_{24}O_6$, $M_r = 408.45$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 10.276$ (2), $b = 13.000$ (2), $c = 7.782$ (1) Å, $\alpha =$

98.06 (1), $\beta = 97.63$ (1), $\gamma = 84.43$ (1)°, $V = 1017$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.33$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.89$ cm⁻¹, $F(000) = 432$, $T = 296$ K, $R = 0.048$ for 3321 unique reflections with $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$. Both cyclopentenones are canted in the *endo* direction (6.0 and 7.9°), the one *syn* to the ethoxy groups less so for

* Procter and Gamble Fellow, 1989; National Needs Fellow, 1990.

† Authors to whom correspondence should be addressed.