

The I atom was located from a Patterson map and the N and C atoms were found in a subsequent Fourier synthesis. All non-H atoms were refined anisotropically by full-matrix least-squares methods. H atoms were located from the difference Fourier map and were refined isotropically.

Computer programs for structure analysis: *SHELX76* (Sheldrick, 1976) and *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). Molecular graphics: *ORTEPII* (Johnson, 1976).

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the IUCr (Reference: OH1039). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

References

- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 Matsuura, Y. (1985). *J. Jpn. Assoc. Cryst. Growth*, **12**, 108–116.
 Salemme, F. R. (1972). *Arch. Biochem. Biophys.* **151**, 533–539.
 Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. of Cambridge, England.
 Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. of Göttingen, Germany.
 Wunderlich, B., Möller, M., Grebowicz, J. & Baur, H. (1988). *Advances in Polymer Science* **87**. Berlin: Springer-Verlag.
 Xenopoulos, A., Cheng, J., Yasuniwa, M. & Wunderlich, B. (1992). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **214**, 63–79.

Acta Cryst. (1994). **C50**, 1760–1762

*N*²-(4,6-Diméthylpyrid-2-yl)-*N*¹-méthylpyrazine-2-carboxamide

N. RODIER

Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, 5 Rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

O. RIDEAU, J.-M. ROBERT ET G. LE BAUT

Laboratoire de Chimie thérapeutique, Faculté de Pharmacie, 1 Rue Gaston-Veill, 44035 Nantes CEDEX, France

(Reçu le 21 octobre 1993, accepté le 2 février 1994)

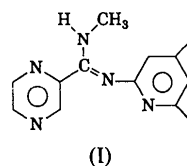
Abstract

The title molecule, C₁₃H₁₅N₅, shows a *cis* configuration. It comprises three approximately planar moieties: an *N*²-(4,6-dimethylpyridine), an *N*¹-methyl-carboxamide group and a pyrazinyl ring. To avoid steric hindrance, the two rings are twisted

out of the plane of the imine double bond. There is a delocalized orbital over the amidine group. The structure comprises two chains of molecules which spread out along the two 2₁ axes situated in the (101) plane. In each chain, the molecules are linked to one another by an N—H···N hydrogen bond [2.976 (2) Å, 160 (2)°].

Commentaires

Les dérivés de la 2-amino-4,6-diméthylpyridine sont des anti-inflammatoires potentiels (Bouhayat, Piessard, Le Baut, Sparfel, Petit, Piriou, Welin, 1985; Robert-Piessard, Le Baut, Courant, Brion, Sparfel, Bouhayat, Petit, Sanchez, Juge, Grimaud & Welin, 1990). Le *N*²-(4,6-diméthylpyrid-2-yl)-*N*¹-méthylpyrazine-2-carboxamide, (I), est le chef de file d'une nouvelle série de dérivés. Son étude cristallographique a été entreprise dans le cadre des relations entre la structure et l'activité pharmacologique.



Les cycles pyridinyle et pyrazinyle sont appelés respectivement cycle *A* et cycle *B* et leurs plans moyens *P(A)* et *P(B)*. Les cycles sont approximativement plans. Les valeurs absolues des angles de torsion endocycliques vont de 0,1 (3) à 2,6 (3)° dans le premier et de 0,3 (4) à 2,1 (4)° dans le second. Les distances de N(7), C(15) et C(16) à *P(A)* ne dépassent pas 0,108 (2) Å tandis que celle de C(8) à *P(B)* est de 0,016 (2) Å. C(2), N(7), C(8), C(9) et N(17) définissent le plan moyen *P(C)* dont ils sont éloignés au plus de 0,077 (2) Å. La distance de C(18) à *P(C)* est de 0,064 (3) Å. Les angles dièdres *P(A)P(B)*, *P(A)P(C)* et *P(B)P(C)* valent respectivement 62,85 (8), 63,68 (8) et 36,05 (6)°. Les angles de torsion N(1)—C(2)—N(7)—C(8) [58,7 (3)°], N(7)—C(8)—C(9)—N(10) [32,3 (3)°] et N(7)—C(8)—N(17)—C(18) [2,8 (3)°] indiquent les positions relatives des différentes parties de la molécule.

Dans les deux cycles, les distances N—C entre atomes contigus appartiennent à l'intervalle 1,335 (3)–1,347 (3) Å et sont pratiquement égales à leurs homologues dans la pyridine (Bak, Hansen-Nygaard & Rastrup-Andersen, 1958). N(7)—C(8) [1,286 (2) Å] est une double liaison. La longueur de C(8)—N(17) [1,346 (3) Å] exprime la conjugaison des électrons π de N(7)—C(8) avec le doublet de N(17) tandis que celle de C(2)—N(7) [1,392 (3) Å] indique une conjugaison très partielle entre les électrons π du cycle *A* et le doublet de N(7).

Les valeurs des angles valenciels endocycliques révèlent un léger allongement du cycle *A* dans la direction N(1)—C(4) et du cycle *B* dans la direction N(10)—N(13). Les deux cycles s'écartent l'un de l'autre en tournant, le premier autour de C(2)—N(7), le second autour de C(8)—C(9). La distance N(1)⋯N(10) [3,160 (3) Å] ne diffère guère de la somme des rayons de van der Waals des deux atomes d'azote, laquelle, selon Bondi (1964), est égale à 3,10 Å.

Les molécules sont associées les unes aux autres par la liaison hydrogène N(17)—H(17)⋯N(1') [(i) $\frac{3}{2}$ -

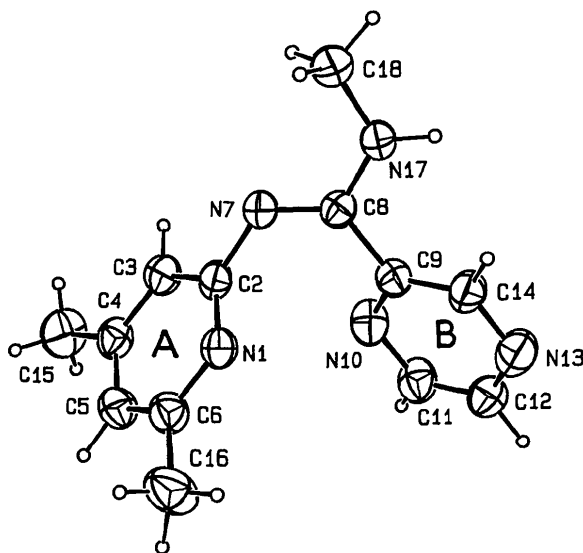


Fig. 1. Dessin de la molécule, numéros des atomes et lettres utilisées pour désigner les cycles.

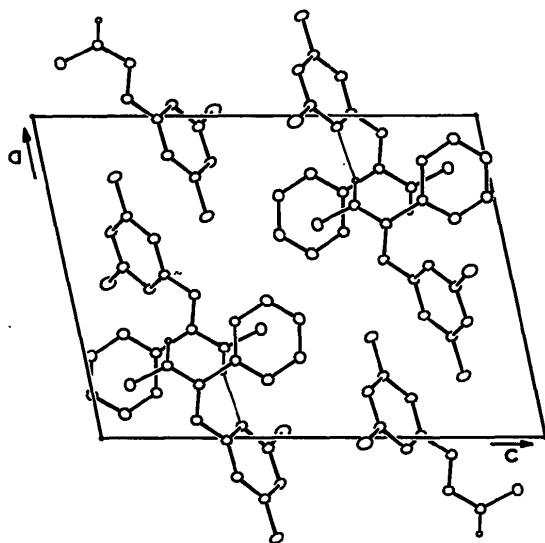


Fig. 2. Vue de la structure selon [010]. Le seul atome d'H représenté est H(17). Les traits les plus fins correspondent aux liaisons hydrogène.

$x, -\frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$; 2,976 (2) Å, 160 (2)°]. Les deux molécules liées se correspondent par un axe 2_1 . Il en résulte que la structure peut être considérée comme formée de deux chaînes de molécules qui s'étendent le long des axes 2_1 dont les traces sur le plan (010) ont pour coordonnées $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4})$.

Partie expérimentale

Données cristallines

$C_{13}H_{15}N_5$
 $M_r = 241,3$
 Monoclinique
 $P2_1/n$
 $a = 11,335 (2) \text{ \AA}$
 $b = 7,418 (2) \text{ \AA}$
 $c = 15,424 (3) \text{ \AA}$
 $\beta = 102,16 (2)^\circ$
 $V = 1267,8 (9) \text{ \AA}^3$
 $Z = 4$
 $D_x = 1,264 \text{ Mg m}^{-3}$

Mo $K\alpha$ radiation
 $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
 $\theta = 7,47\text{--}14,34^\circ$
 $\mu = 0,076 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 273 \text{ K}$
 Prisme hexagone irrégulier
 $0,45 \times 0,38 \times 0,30 \text{ mm}$
 Jaune
 Source du cristal: évaporation d'une solution dans l'éther isopropylique

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius
 CAD-4
 Balayage $\theta/2\theta$
 Pas de correction d'absorption
 2473 réflexions mesurées
 2473 réflexions indépendantes
 1678 réflexions observées
 $|I| \geq 3\sigma(I)$

$\theta_{\max} = 26^\circ$
 $h = 0 \rightarrow 13$
 $k = 0 \rightarrow 9$
 $l = -19 \rightarrow 18$
 3 réflexions de référence
 fréquence: 120 min
 variation d'intensité: négligeable

Affinement

Affinement basé sur les F
 $R = 0,041$
 $wR = 0,039$
 $S = 1,239$
 1678 réflexions
 200 paramètres
 Affinement des atomes d'hydrogène sur x, y, z seulement; les coordonnées des H liés à C(16) n'ont pas été affinées
 $w = 1/(\{\sigma^2 F + 2F\sigma(F)\}^{1/2} - F)^2 + 3)$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,04$
 $\Delta\rho_{\max} = 0,20 (3) \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0,14 (3) \text{ e \AA}^{-3}$
 Correction d'extinction: Stout & Jensen (1968)
 Coefficient d'extinction: $g = 6,1 (4) \times 10^{-7}$
 Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å^2)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	U_{eq}
N(1)	0,5356 (1)	0,4799 (3)	0,8197 (1)	0,0390 (5)
C(2)	0,4919 (2)	0,3264 (3)	0,7794 (1)	0,0374 (5)
C(3)	0,3791 (2)	0,2583 (3)	0,7853 (1)	0,0436 (6)
C(4)	0,3108 (2)	0,3451 (3)	0,8363 (1)	0,0424 (6)

C(5)	0,3575 (2)	0,5023 (3)	0,8788 (1)	0,0462 (6)
C(6)	0,4683 (2)	0,5666 (3)	0,8689 (1)	0,0434 (6)
N(7)	0,5543 (1)	0,2432 (3)	0,7218 (1)	0,0426 (5)
C(8)	0,6645 (2)	0,1898 (3)	0,7447 (1)	0,0369 (5)
C(9)	0,7376 (2)	0,1755 (3)	0,8375 (1)	0,0369 (5)
N(10)	0,6797 (2)	0,1341 (3)	0,9019 (1)	0,0488 (5)
C(11)	0,7471 (2)	0,1227 (3)	0,9846 (1)	0,0493 (6)
C(12)	0,8684 (2)	0,1512 (4)	1,0021 (2)	0,0522 (6)
N(13)	0,9271 (2)	0,1903 (3)	0,9374 (1)	0,0600 (6)
C(14)	0,8599 (2)	0,2004 (3)	0,8554 (1)	0,0457 (6)
C(15)	0,1890 (2)	0,2740 (4)	0,8445 (2)	0,0647 (8)
C(16)	0,5179 (2)	0,7418 (4)	0,9105 (2)	0,0688 (8)
N(17)	0,7223 (2)	0,1336 (3)	0,6819 (1)	0,0439 (5)
C(18)	0,6635 (2)	0,1404 (4)	0,5889 (1)	0,0527 (6)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

N(1)—C(2)	1,341 (3)	C(8)—C(9)	1,499 (3)
N(1)—C(6)	1,347 (3)	C(8)—N(17)	1,346 (3)
C(2)—C(3)	1,395 (3)	C(9)—N(10)	1,337 (3)
C(2)—N(7)	1,392 (3)	C(9)—C(14)	1,368 (3)
C(3)—C(4)	1,375 (3)	N(10)—C(11)	1,345 (3)
C(4)—C(5)	1,387 (3)	C(11)—C(12)	1,362 (3)
C(4)—C(15)	1,508 (3)	C(12)—N(13)	1,343 (3)
C(5)—C(6)	1,381 (3)	N(13)—C(14)	1,335 (3)
C(6)—C(16)	1,505 (4)	N(17)—C(18)	1,449 (3)
N(7)—C(8)	1,286 (2)		
C(2)—N(1)—C(6)	118,0 (2)	N(7)—C(8)—C(9)	126,4 (2)
N(1)—C(2)—C(3)	122,1 (2)	N(7)—C(8)—N(17)	119,3 (2)
N(1)—C(2)—N(7)	119,0 (2)	C(9)—C(8)—N(17)	114,2 (2)
C(3)—C(2)—N(7)	118,5 (2)	C(8)—C(9)—N(10)	117,8 (2)
C(2)—C(3)—C(4)	120,1 (2)	C(8)—C(9)—C(14)	121,1 (2)
C(3)—C(4)—C(5)	117,3 (2)	N(10)—C(9)—C(14)	121,1 (2)
C(3)—C(4)—C(15)	121,3 (2)	C(9)—N(10)—C(11)	116,8 (2)
C(5)—C(4)—C(15)	121,3 (2)	N(10)—C(11)—C(12)	121,7 (2)
C(4)—C(5)—C(6)	120,3 (2)	C(11)—C(12)—N(13)	121,6 (2)
N(1)—C(6)—C(5)	122,2 (2)	C(12)—N(13)—C(14)	116,3 (2)
N(1)—C(6)—C(16)	116,6 (2)	C(9)—C(14)—N(13)	122,4 (2)
C(5)—C(6)—C(16)	121,2 (2)	C(8)—N(17)—C(18)	120,6 (2)
C(2)—N(7)—C(8)	123,8 (2)		

Les atomes d'hydrogène liés à C(16) sont présents, en désordre statistique, sur deux positions. Les valeurs trouvées pour les taux d'occupation des deux positions sont voisines et, compte tenu des incertitudes, ont été prises égales à 50%. Le pic résiduel le plus élevé est proche de C(15) et pourrait correspondre à une deuxième position pour l'un des atomes H(15), H'(15) ou H''(15). Toutefois, les autres pics rencontrés autour de C(15) ne sont pas compatibles entre eux et avec le précédent.

Tous les programmes utilisés appartiennent au système *SDP* (B. A. Frenz & Associates, Inc., 1982). La structure a été résolue avec le programme *MULTAN11/82* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982) et affinée à l'aide d'un programme à matrice complète. Les figures ont été réalisées avec le programme *ORTEPII* (Johnson, 1976).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances C—H et N—H, des angles de torsion, des distances des atomes aux plans moyens et des distances interatomiques intermoléculaires ont été déposées aux archives de l'UICr (Référence: PA1090). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Références

B. A. Frenz & Associates, Inc. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, EU.

Bak, B., Hansen-Nygaard, L. & Rastrup-Andersen, J. (1958). *J. Mol. Spectrosc.* **2**, 361–368.
Bondi, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
Bouhayat, S., Piessard, S., Le Baut, G., Sparfel, L., Petit, J.-Y., Piriou, F. & Welin, L. (1985). *J. Med. Chem.* **28**, 555–559.
Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
Main, P., Fiske, S. J., Hull, S. E., Lessinger, L., Germain, G., Declercq, J.-P. & Woolfson, M. M. (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
Robert-Piessard, S., Le Baut, G., Courant, J., Brion, J.-D., Sparfel, L., Bouhayat, L., Petit, J.-Y., Sanchez, R.-Y., Juge, M., Grimaud, N. & Welin, L. (1990). *Eur. J. Med. Chem.* **25**, 9–19.
Stout, G. H. & Jensen, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, pp. 410–412. Londres: MacMillan.

Acta Cryst. (1994). **C50**, 1762–1764

3-Méthoxycarbonyl-5-éthoxycarbonyl-1-(2,2,2-trichloro-1-éthoxycarbonylamino-éthyl)pyrazole, C₁₃H₁₆Cl₃N₃O₆

N. RODIER

Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, 5 Rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

A. BELAISSAOUI, C. MORPAIN ET B. LAUDE

Laboratoire de Chimie organique, Université de Franche-Comté, La Bouloie, 25030 Besançon CEDEX, France

(Reçu le 27 octobre 1993, accepté le 3 février 1994)

Abstract

The 3-methoxycarbonyl-5-ethoxycarbonylpyrazole group in the title molecule, 3-methyl 5-ethyl 1-[2,2,2-trichloro-1-(ethoxycarbonylamino)ethyl]pyrazole-3,5-dicarboxylate, is almost planar. The least-squares plane of the pyrazole ring makes an angle of 126.0 (2)° with that of the aminocarboxylate group. Bond lengths and angles are very similar to those published previously for related compounds. The molecules form dimers, related to one another by a twofold axis and linked by two N—H...O hydrogen bonds [3.128 (4) Å, 158 (4)°].

Commentaires

La préparation du composé étudié a été réalisée comme l'indique le schéma ci-dessous. Le 2-diazo-3-éthoxycarbonylamino-4,4,4-trichlorobutyrate