

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)

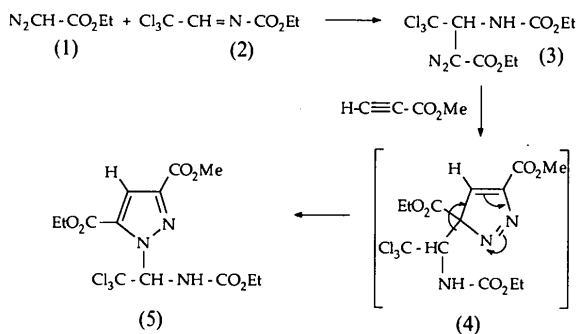
Abstract

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

d'éthyle (3), obtenu à partir du diazoacétate d'éthyle (1) et de la *N*-éthoxycarbonyl-*N*-(2,2,2-trichloroéthylidène)amine (2), réagit avec le propiolate de méthyle et conduit au cycloadduit (4). L'étude cristallographique a eu pour objectif de vérifier la structure du composé (4). En fait, ce travail a montré que le produit isolé est le composé aromatique (5). Celui-ci résulte d'une évolution du cycloadduit (4) par transposition sigmatropique [1,5] du groupement 2,2,2-trichloro-1-éthoxycarbonylaminoéthyle. L'étude cristallographique permet ainsi de retenir la structure (4) pour le composé intermédiaire et, par suite, de préciser la régiochimie de la cycloaddition dipolaire-1,3 du diazocomposé (3) sur le propiolate de méthyle.



Le cycle pyrazole est plan ($\chi^2 = 1$). Les angles dièdres que forme son plan moyen $P(\text{I})$ avec les plans moyens des groupements $\text{C}(3)-\text{C}(17)[-\text{O}(18)]-\text{O}(19)$ [plan $P(\text{II})$], $\text{C}(5)-\text{C}(21)[-\text{O}(22)]-\text{O}(23)$ [plan $P(\text{III})$] et $\text{N}(7)-\text{C}(8)[-\text{O}(9)]-\text{O}(10)$ [plan $P(\text{IV})$] ont les valeurs suivantes: $P(\text{I})P(\text{II})$ 6,7 (2), $P(\text{I})P(\text{III})$ 3,6 (2) et $P(\text{I})P(\text{IV})$ 126,0 (2)°. Les distances à $P(\text{I})$ des atomes des groupements 3-méthoxycarbonyl et 5-éthoxycarbonyl vont de 0,029 (3) à 0,414 (7) Å. Donc, la partie de la molécule formée par le cycle et ces deux groupements est grossièrement plane. L'angle de torsion $\text{N}(2)-\text{N}(1)-\text{C}(6)-\text{N}(7)$ [47,9 (5)°] indique l'orientation du substituant 2,2,2-trichloro-1-éthoxy-carbonylaminoéthyle par rapport au cycle. Les distances de $\text{C}(6)$ et de $\text{C}(11)$ à $P(\text{IV})$ ne dépassent pas 0,076 (4) Å tandis que celle de $\text{C}(12)$ est égale à 1,290 (6) Å.

Pour comparer la géométrie moléculaire du composé étudié à celle du 3,4-diméthoxycarbonyl-5-éthoxycarbonyl-1-(2,2,2-trichloro-1-éthoxycarbonylaminoéthyl)pyrazole (Rodier, Belaiassaoui, Morpain & Laude, 1994), il faut tenir compte du fait que $\text{C}(6)$ est centre d'asymétrie et que les deux produits sont des racémiques. Si l'on fait abstraction du substituant 4-méthoxycarbonyl, la molécule décrite dans le cas du composé cité n'est pas très différente de l'image spéculaire de celle représentée par la Fig. 1. Ainsi, les angles de torsion $\text{N}(2)-\text{N}(1)-\text{C}(6)-\text{C}(13)$, $\text{C}(13)-\text{C}(6)-\text{N}(7)-\text{C}(8)$, $\text{N}(1)-\text{C}(6)-$

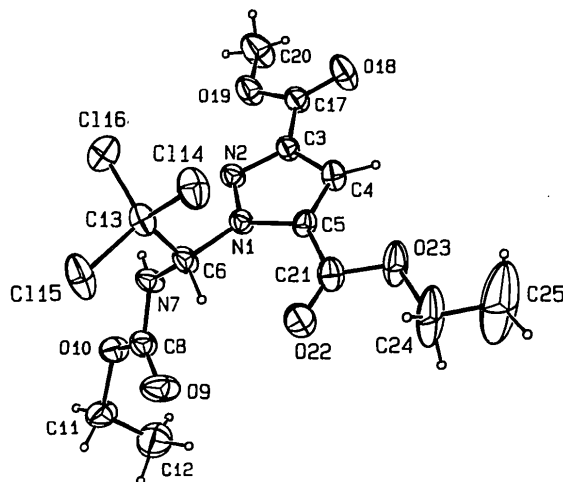


Fig. 1. Dessin de la molécule et numéros attribués à ses atomes.

$\text{N}(7)-\text{C}(8)$ et $\text{C}(6)-\text{N}(7)-\text{C}(8)-\text{O}(9)$ valent respectivement 76,6 (5), 143,3 (5), -92,7 (5) et 1,2 (8)° dans le premier cas, 76,8 (4), 117,8 (4), -118,3 (4) et -4,5 (7)° dans le second.

Les longueurs des liaisons homologues sont pratiquement égales dans les deux composés. Celles de $\text{C}(3)-\text{C}(17)$ [1,456 (6) Å] et de $\text{C}(5)-\text{C}(21)$ [1,475 (6) Å] indiquent une conjugaison partielle des électrons π du cycle avec ceux des groupements carboxylates dont elles sont issues. La longueur anormalement courte trouvée pour $\text{C}(24)-\text{C}(25)$ [1,38 (1) Å] s'explique par la très forte agitation thermique des atomes qui la réalisent.

La Fig. 2. montre que la structure est constituée de dimères. Les deux molécules appartenant au même dimère se déduisent l'une de l'autre par un axe binaire. Elles sont unies par deux liaisons hydrogène $\text{N}(7)-\text{H}(7)\cdots\text{O}(10')$ [i] 1 - x , y , $\frac{3}{2} - z$; 3,128 (4) Å, 158 (4)°].

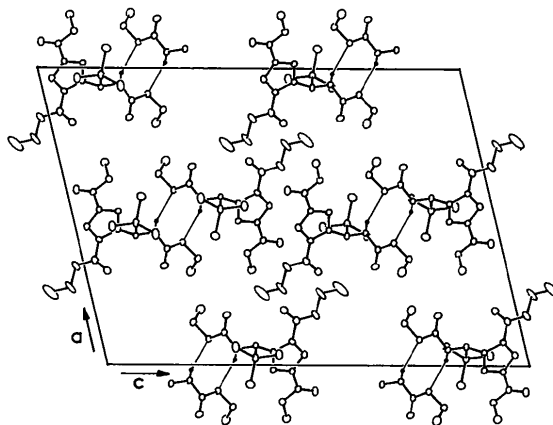
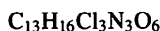


Fig. 2. Dessin de la structure vue selon [010]. Les traits les plus fins représentent les liaisons hydrogène.

Partie expérimentale

Données cristallines



M_r = 416,65

Monoclinique

C2/c

a = 19,573 (6) Å

b = 7,333 (2) Å

c = 27,310 (6) Å

β = 103,78 (2)°

V = 3807 (3) Å³

Z = 8

D_x = 1,454 Mg m⁻³

Mo Kα radiation

λ = 0,71073 Å

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

θ = 8,21–12,12°

μ = 0,513 mm⁻¹

T = 273 K

Tronc de pyramide

0,27 × 0,23 × 0,15 mm

Blanche

Source du cristal: évaporation d'une solution éthanolique

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius

CAD-4

Balayage θ/2θ

Pas de correction

d'absorption

2386 réflexions mesurées

2386 réflexions

indépendantes

1498 réflexions observées

[I ≥ 2σ(I)]

Affinement

Affinement basé sur les F

R = 0,041

wR = 0,044

S = 1,353

1498 réflexions

265 paramètres

Affinement des atomes

d'hydrogène sur x, y, z
seulement

w = 1/σ²(F)

θ_{max} = 22°

h = 0 → 20

k = 0 → 7

l = -28 → 27

3 réflexions de référence

fréquence: 120 min

variation d'intensité:

-4,7%

(Δ/σ)_{max} = 0,07

Δρ_{max} = 0,31 (5) e Å⁻³

Δρ_{min} = -0,19 (5) e Å⁻³

Pas de correction

d'extinction

Facteurs de diffusion des
International Tables for
X-ray Crystallography
(1974, Tome IV)

C(21)	0,3498 (2)	0,5092 (6)	0,5281 (2)	0,057 (1)
O(22)	0,3147 (2)	0,4276 (5)	0,5511 (1)	0,075 (1)
O(23)	0,3301 (2)	0,5450 (5)	0,4793 (1)	0,085 (1)
C(24)	0,2583 (3)	0,4779 (9)	0,4545 (2)	0,136 (3)
C(25)	0,2418 (5)	0,537 (1)	0,4051 (3)	0,265 (3)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

N(1)—N(2)	1,334 (4)	O(10)—C(11)	1,465 (6)
N(1)—C(5)	1,384 (4)	C(11)—C(12)	1,479 (8)
N(1)—C(6)	1,465 (5)	C(13)—Cl(14)	1,758 (4)
N(2)—C(3)	1,335 (5)	C(13)—Cl(15)	1,769 (5)
C(3)—C(4)	1,386 (5)	C(13)—Cl(16)	1,759 (4)
C(3)—C(17)	1,456 (6)	C(17)—O(18)	1,200 (5)
C(4)—C(5)	1,359 (6)	C(17)—O(19)	1,324 (4)
C(5)—C(21)	1,475 (6)	O(19)—C(20)	1,468 (7)
C(6)—N(7)	1,434 (5)	C(21)—O(22)	1,195 (6)
C(6)—C(13)	1,542 (6)	C(21)—O(23)	1,324 (5)
N(7)—C(8)	1,361 (6)	O(23)—C(24)	1,489 (7)
C(8)—O(9)	1,191 (5)	C(24)—C(25)	1,38 (1)
C(8)—O(10)	1,338 (5)		
N(2)—N(1)—C(5)	111,4 (3)	C(8)—O(10)—C(11)	115,1 (3)
N(2)—N(1)—C(6)	119,2 (3)	O(10)—C(11)—C(12)	111,1 (4)
C(5)—N(1)—C(6)	129,2 (3)	C(6)—C(13)—Cl(14)	109,1 (3)
N(1)—N(2)—C(3)	105,4 (3)	C(6)—C(13)—Cl(15)	107,7 (3)
N(2)—C(3)—C(4)	111,2 (4)	C(6)—C(13)—Cl(16)	112,8 (3)
N(2)—C(3)—C(17)	122,4 (3)	Cl(14)—C(13)—Cl(15)	108,7 (2)
C(4)—C(3)—C(17)	126,5 (4)	Cl(14)—C(13)—Cl(16)	110,1 (3)
C(3)—C(4)—C(5)	106,1 (3)	Cl(15)—C(13)—Cl(16)	108,4 (2)
N(1)—C(5)—C(4)	105,9 (3)	C(3)—C(17)—O(18)	123,6 (3)
N(1)—C(5)—C(21)	122,9 (4)	C(3)—C(17)—O(19)	113,1 (3)
C(4)—C(5)—C(21)	131,1 (3)	O(18)—C(17)—O(19)	123,2 (4)
N(1)—C(6)—N(7)	110,3 (3)	C(17)—O(19)—C(20)	116,4 (3)
N(1)—C(6)—C(13)	110,8 (3)	C(5)—C(21)—O(22)	125,8 (4)
N(7)—C(6)—C(13)	112,1 (3)	C(5)—C(21)—O(23)	110,0 (4)
C(6)—N(7)—C(8)	119,5 (3)	O(22)—C(21)—O(23)	124,2 (4)
N(7)—C(8)—O(9)	125,2 (4)	C(21)—O(23)—C(24)	114,1 (4)
N(7)—C(8)—O(10)	109,3 (3)	O(23)—C(24)—C(25)	108,5 (6)
O(9)—C(8)—O(10)	125,5 (4)		

La structure a été résolue avec le programme *MULTAN*11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982) et affinée avec un programme à matrice complète. En raison de la forte agitation thermique de C(25), les coordonnées des atomes d'hydrogène qui lui sont liés n'ont pas été affinées. Les figures ont été réalisées avec le programme *ORTEPII* (Johnson, 1976). Tous les programmes utilisés appartiennent au système *SDP* (B. A. Frenz & Associates, Inc., 1982).

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å²)

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

	x	y	z	U _{eq}
N(1)	0,4546 (2)	0,5688 (5)	0,5997 (1)	0,042 (1)
N(2)	0,5158 (2)	0,6578 (5)	0,6101 (1)	0,043 (1)
C(3)	0,5209 (2)	0,7328 (6)	0,5665 (1)	0,042 (1)
C(4)	0,4626 (2)	0,6915 (6)	0,5282 (1)	0,049 (1)
C(5)	0,4201 (2)	0,5870 (6)	0,5495 (1)	0,042 (1)
C(6)	0,4354 (2)	0,4586 (6)	0,6391 (1)	0,049 (1)
N(7)	0,4463 (2)	0,5604 (5)	0,6852 (1)	0,050 (1)
C(8)	0,3906 (2)	0,5975 (7)	0,7053 (2)	0,056 (1)
O(9)	0,3322 (2)	0,5432 (6)	0,6893 (1)	0,087 (1)
O(10)	0,4120 (1)	0,7014 (4)	0,7464 (1)	0,0692 (9)
C(11)	0,3576 (2)	0,7451 (9)	0,7732 (2)	0,080 (1)
C(12)	0,3139 (3)	0,9004 (8)	0,7493 (2)	0,104 (3)
C(13)	0,4761 (2)	0,2766 (7)	0,6462 (2)	0,057 (1)
Cl(14)	0,46436 (7)	0,1677 (2)	0,58746 (4)	0,0754 (4)
Cl(15)	0,43938 (8)	0,1377 (2)	0,68636 (5)	0,0906 (5)
Cl(16)	0,56625 (7)	0,3047 (2)	0,67379 (5)	0,0790 (5)
C(17)	0,5801 (2)	0,8470 (6)	0,5624 (1)	0,051 (1)
O(18)	0,5878 (2)	0,9077 (5)	0,5232 (1)	0,078 (1)
O(19)	0,6237 (2)	0,8818 (5)	0,6065 (1)	0,073 (1)
C(20)	0,6802 (3)	1,013 (1)	0,6062 (2)	0,104 (3)

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: PA1092). 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.
- 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). *MULTAN*11/82. *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.
- Rodier, N., Belaisaoui, A., Morpain, C. & Laude, B. (1994). *Acta Cryst. C50*, 1171–1173.