

3-Méthyl-1-(pyridin-2-yl)-4-(1-pyridin-2-yl-3-méthyl-1H-pyrazol-5-yl)-2H-3-pyrazolin-5(1H)-one

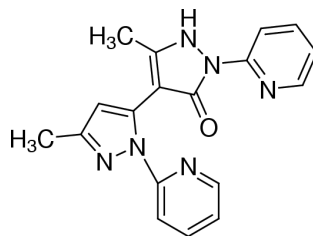
B. Djerrari,^a E. M. Essassi,^a J. Fifi^a et M. Pierrot^{b*}^aLaboratoire de chimie organique hétérocy-clique, Faculté des Sciences, Université Moha-medV, Rabat, Morocco, and ^bLBS-UMR 6517, Centre Scientifique Saint-Jérôme, 13397 Marseille CEDEX 20, FranceCorrespondence e-mail:
marcel.pierrot@lbs.u-3mrs.fr

Key indicators

Single-crystal X-ray study
T = 298 K
Mean $\sigma(C-C)$ = 0.003 Å
R factor = 0.056
wR factor = 0.127
Data-to-parameter ratio = 14.0For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.The structure of the title compound, C₁₈H₁₆N₆O, has been established by X-ray crystallographic study. The structure corresponds to the NH tautomer of the pyrazolinone moiety.Reçu le 3 octobre 2001
Accepté le 24 octobre 2001
Internet 27 octobre 2001

Commentaire

Les pyrazoles comptent parmi les composés hétérocycliques ayant reçu la plus grande attention du fait de leurs applications dans des domaines aussi variés que la pharmacologie (Wakhsumov *et al.*, 1986; Soliman *et al.*, 2001; Baraldi *et al.*, 2001), l'industrie (Clark *et al.*, 1985) ou l'agrochimie (Kato *et al.*, 1988). En outre, les hétérocycles à six chaînons de type pyridine sont connus pour l'étendue de leurs activités biologiques, antimicrobiennes et antibiotiques (Sebat *et al.*, 2001), ainsi que pour leurs propriétés complexantes avec les métaux de transition, conduisant à des complexes stables à bas degré d'oxydation (Elfring & Crosby, 1981; Smothers & Wrightong, 1983). De ce fait, l'association de ces deux types d'hétérocycles permet d'élaborer de nouveaux composés hétérocycliques à visée thérapeutique susceptibles de présenter également des propriétés complexantes importantes. En effet, les ligands polyazotés sont des systèmes appropriés pour complexer les cations à couche incomplète (El Azzaoui *et al.*, 1999). La 3-méthyl-1-(pyridin-2-yl)-4-(1-pyridin-2-yl-3-méthyl-1H-pyrazol-5-yl)-2H-3-pyrazolin-5(1H)-one, (I), est obtenue par action de l'acide déhydracétique sur le chlorhydrate de la 2-hydrazinopyridine au reflux de l'éthanol pendant deux nuits. Sa structure a été établie sur la base des données spectrales RMN ¹H, ¹³C et masse, puis confirmée par une étude structurale par diffraction des rayons X.



(I)

Les distances et angles trouvés dans cette molécule correspondent bien à la forme tautomère NH du fragment pyrazolinone (Kumar *et al.*, 1995). Les distances C5—O6 = 1,242 (2) Å et C5—N1 = 1,397 (2) Å sont typiques de ce tautomère. L'angle de torsion des cycles pyrazoles, défini par les atomes C5—C4—C15—C14 est 119,1 (3)°. Les deux cycles

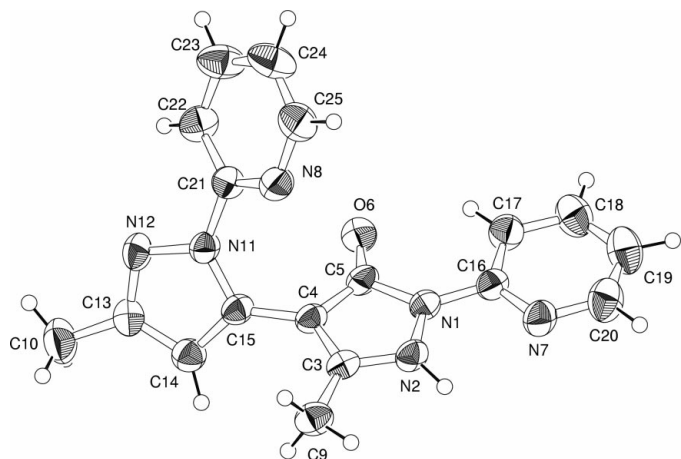


Figure 1
Dessin ORTEPII (Johnson, 1976) de la molécule. Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 50%.

N1/N2/C3/C4/C5 et N7/C16/C17/C18/C19/C20 sont coplanaires [angle dièdre: 1,2 (3)°] alors que les cycles N11/N12/C13/C14/C15 et N8/C21/C22/C23/C24/C25 font un angle dièdre de 29,9 (3)°. L'empilement des molécules dans le cristal est renforcé par la liaison hydrogène N2—H2···O6 qui forme une chaîne infinie dans la direction de l'axe *c*.

Partie expérimentale

On chauffe à reflux pendant deux nuits dans 50 ml d'éthanol absolu 0,01 mol du chlorhydrate de la 2-hydrazinopyridine et 0,005 mol d'acide déshydracétique. Après concentration, le résidu solide est repris par l'eau, neutralisé par une solution de carbonate de sodium, le produit qui précipite est essoré puis recristallisé dans l'éthanol.

Données cristallines

$C_{18}H_{16}N_6O$	$D_x = 1,335 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 332,37$	Mo $K\alpha$ radiation
Monoclinique, $P2_1/c$	Paramètres de la maille à l'aide
$a = 18,297 (2) \text{ \AA}$	de 10 014 réflexions
$b = 7,7645 (9) \text{ \AA}$	$\theta = 1-26,4^\circ$
$c = 11,9280 (8) \text{ \AA}$	$\mu = 0,09 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 102,681 (7)^\circ$	$T = 298 \text{ K}$
$V = 1653,2 (3) \text{ \AA}^3$	Prisme, incolore
$Z = 4$	$0,30 \times 0,15 \times 0,10 \text{ mm}$

Collection des données

Diffractionmètre Nonius KappaCCD	$R_{\text{int}} = 0,041$
Balayage φ	$\theta_{\text{max}} = 26,4^\circ$
10 014 réflexions mesurées	$h = 0 \rightarrow 22$
3198 réflexions indépendantes	$k = 0 \rightarrow 9$
2463 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	$l = -12 \rightarrow 12$

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,056$
 $wR(F^2) = 0,127$
 $S = 1,12$
 3198 réflexions
 228 paramètres

Affinement des atomes
 d'hydrogène: combinaisons de
 cycles avec ou sans contraintes
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0434P)^2 +$
 $0,5981P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,006$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,24 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,23 \text{ e \AA}^{-3}$

Tableau 1

Paramètres géométriques (Å, °).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
N2—H2···O6 ⁱ	0,86	1,94	2,722 (2)	150

Codes de symétrie: (i) $x, y, z \rightarrow x+1, y, z$.

Collection des données: *KappaCCD Reference Manual* (Nonius, 1998); réduction des données: *Denzo and Scalepack* (Otwinowski & Minor, 1997); programme(s) pour la solution de la structure: *SIR92* (Altomare *et al.*, 1994); programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: *ORTEPII* (Johnson, 1976); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *maXus* (Mackay *et al.*, 1999).

Références

- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M. C., Polidori, G. & Camalli, M. (1994). *J. Appl. Cryst.* **27**, 435.
 Baraldi, P. G., Balboni, G., Pavani, M. G., Spalluto, G., Tabrizi, M. A., Clercq, E. D., Balzarini, J., Bando, T., Sugiyama, H. & Romagnoli, R. (2001). *J. Med. Chem.* **44**, 2596–43.
 Clark, A. B., Hostead, C. & Simons, J. M. (1985). Br. Patent Appl. GB 2,136,980; *Chem. Abstr.* **102**, 656x.
 El Azzouï, B., Fifani, J., Tjiou, E. M., Essasi, E. M., Jaud, J., Lopez, L. & Bellan, J. (1999). *Tetrahedron Lett.* **40**, 4677–80.
 Elfring, W. H. & Crosby, G. A. (1981). *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2683–2687.
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 Kato, S., Igami, S., Masaru, O. (1988). *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP* **63**, 313, 773 [88,313,773] (Cl. CO7D 231/38); 21 Dec. 1988, Appl.: 87/147, 978 (1987).
 Kumar, D., Singh, S. P., Martinez, A., Fruchier, A., Elguero, J., Martinez-Ripoll, M., Carrio, J. S. & Virgili, A. (1995). *Tetrahedron*, **51**, 4891–4906.
 Mackay, S., Gilmore, C. J., Edwards, C., Stewart, N. & Shankland, K. (1999). *maXus*. Nonius, Les Pays-Bas, MacScience, Le Japon, and L'Université de Glasgow, L'Écosse.
 Nonius (1998). *KappaCCD Reference Manual*. Nonius BV, Delft, Les Pays-Bas.
 Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter & R. M. Sweet, pp. 307–326. London: Academic Press.
 Sebat, J. L., Paszczynski, A. J., Cortese, M. S. & Crawford, R. L. (2001). *Appl. Environ. Microbiol.* **67**, 3934–42.
 Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. Université de Göttingen, Allemagne.
 Smothers, K. & Wrightong, M. S. (1983). *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1067–1069.
 Soliman, R., Habib, N. S., Ashour, F. A. & Taiebi, M. (2001). *Bull. Chim. Farm.* **140**, 140–8.
 Wakhsumov, A. G., Dzhureu, A. D., Kilichov, G. & Nickbaev, A. T. (1986). *Khim. Farm. Zh.* **20**, 289–291.