

6,6,8-Triméthyl-6,7-dihydro-5H-tétrazolo-
[1,5-a]azepineM. Dakir,^a A. Auhmani,^a M. Akssira,^b A. Benharref^a et M. Pierrot^{c*}^aLaboratoire des Substances Naturelles et des Hétérocycles, Faculté des Sciences, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc, ^bLaboratoire de Chimie Bio-organique et Analytique, Faculté des Sciences et Techniques, Mohammedia, Maroc, and ^cLBS-UMR 6517, Centre Scientifique Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 20, France

Correspondence e-mail: marcel.pierrot@lbs.u-3mrs.fr

Key indicators

Single-crystal X-ray study

T = 293 K

Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.005 \text{ \AA}$

R factor = 0.097

wR factor = 0.149

Data-to-parameter ratio = 13.6

For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

The title compound, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_4$, crystallizes in the monoclinic system with three molecules in the asymmetric unit. These three molecules have similar conformations and are connected through weak $\text{C}-\text{H} \cdots \text{N}$ interactions.

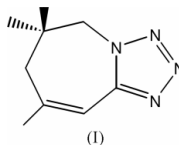
Commentaire

Les tétrazoles substitués présentent de plus en plus d'intérêt. En effet, ils sont utilisés en médecine, biochimie, agriculture ou comme inhibiteurs de corrosion. Ainsi, le 5-(2-anilino-phényl)tétrazole a une activité anti-inflammatoire (Juby *et al.*, 1968), le 5-aminotétrazole est utilisé comme régulateur de la croissance des plantes (Mashtanov, 1970), le 1-alkyl-5-aminotétrazole et le 1-aryl-5-dialkylaminométhyltétrazole ont été identifiés comme stimulants du système nerveux central Herbst *et al.*, 1952). Dans le but de préparer des systèmes tétrazoliques (Lassaba *et al.*, 1997; Dakir *et al.*, 2001) à base de l'isophorone, nous avons étudié le comportement de ce dernier vis-à-vis de l'acide azohydrique, généré *in situ* à partir de l'azoture de sodium et de l'acide trifluoroacétique. Ainsi, le traitement de l'isophorone par l'azoture de sodium, en présence d'acide trifluoroacétique utilisé comme solvant et catalyseur (Kaye *et al.*, 1995), conduit à deux isomères, avec un rendement de 70%. Ces deux isomères correspondent à l'insertion de l'atome d'azote d'un côté ou de l'autre du carbonyle. Une analyse cristallographique d'un monocristal du produit majoritaire nous a permis de conclure que ce dernier est un tétrazole résultant de l'insertion de l'atome d'azote du côté du carbone le moins substitué, par la suite de l'identifier au 6,6,8-triméthyl-6,7-dihydro-5H-tétrazolo[1,5-a]azepine. Le deuxième isomère correspond alors au 6,6,8-triméthyl-8,9-dihydro-7H-tétrazolo[1,5-a]azepine, (I). Ce composé cristallise dans le système monoclinique, avec trois molécules indépendantes dans l'unité asymétrique (Figs. 1 et 2). Aux erreurs expérimentales près, les distances et angles de liaison sont identiques pour les trois molécules (Tableau 1). La conformation reste la même dans les trois molécules: le plan tétrazolo N1/N2/N3/N4/C10 et le fragment N4/C5/C8/C9/C10 sont coplanaires, l'angle dièdre variant de 1,6 (2) à 3,9 (2)° sur les trois molécules; l'angle de torsion C5—C6—C7—C8 varie de 60,9 (4)° à 64,9 (4)°. Ces molécules sont liées entre elles par de faibles interactions $\text{C}-\text{H} \cdots \text{N}$ (Tableau 2).

Reçu le 26 mars 2003

Accepté le 7 avril 2003

Internet 23 avril 2003



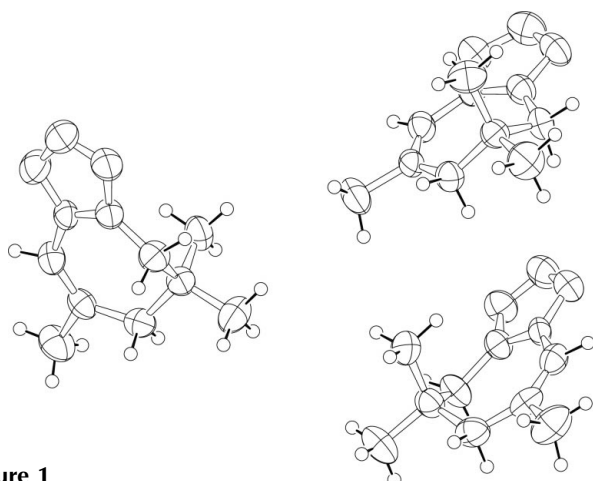


Figure 1
Dessin ORTEP III (Burnett & Johnson, 1996) de l'unité asymétrique. Les ellipsoïdes de vibration thermique ont une probabilité de 50%.

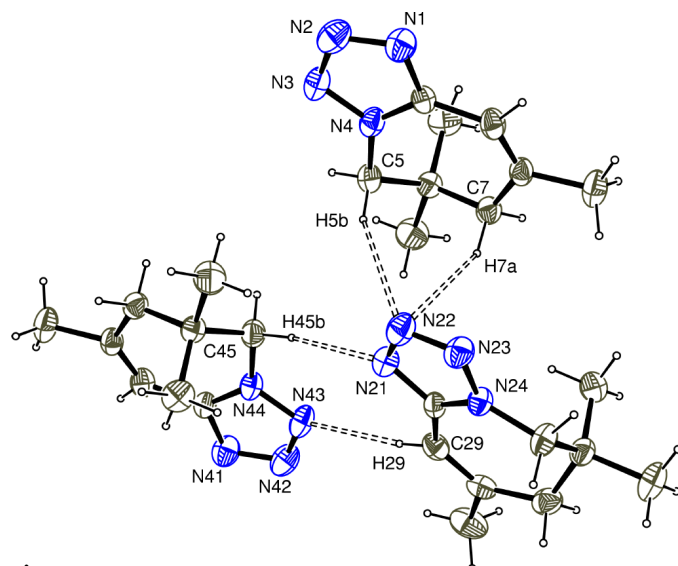


Figure 2
Vue des interactions C—H...N reliant les trois molécules de l'unité asymétrique. Les ellipsoïdes de vibration thermique ont une probabilité de 30%.

Partie expérimentale

A une solution (1 g, 7,2 mmol) d'isophorone dans l'acide trifluoroacétique (25 ml) on ajoute en petites fractions pendant 30 min, l'azoture de sodium à une température de 263 K. Après 24 h d'agitation, le mélange réactionnel est neutralisé avec une solution de bicarbonate de sodium (10%) puis extrait avec l'éther (3 × 25 ml). Les phases organiques sont rassemblées, lavées à l'eau et sur sulfate de sodium. Le solvant est évaporé sous pression réduite.

Données cristallines

C₉H₁₄N₄
M_r = 178,24
Monoclinique, P2₁/n
a = 12,024 (1) Å
b = 13,624 (1) Å
c = 18,080 (2) Å
β = 92,905 (5)°
V = 2958,0 (4) Å³
Z = 12

D_x = 1,201 Mg m⁻³
Mo Kα radiation
Paramètres de la maille à l'aide
de 18845 réflexions
θ = 3–26°
μ = 0,08 mm⁻¹
T = 293 (2) K
Prisme, incolore
0,40 × 0,25 × 0,20 mm

Collection des données

Diffractionmètre Nonius KappaCCD
Balayage φ
Pas de correction d'absorption
18845 réflexions mesurées
5516 réflexions indépendantes
3440 réflexions avec I > 2σ(I)

R_{int} = 0,14
θ_{max} = 26,3°
h = -14 → 14
k = -16 → 16
l = -22 → 22

Affinement

Affinement à partir des F²
R[F² > 2σ(F²)] = 0,098
wR(F²) = 0,149
S = 1,18
4910 réflexions
361 paramètres

Affinement des atomes d'hydrogène
avec contraintes
w = 1/[σ²(F_o²) + (0,011P)² +
1,9298P] where P = (F_o² + 2F_c²)/3
(Δ/σ)_{max} < 0,001
Δρ_{max} = 0,16 e Å⁻³
Δρ_{min} = -0,13 e Å⁻³

Tableau 1

Paramètres géométriques (Å, °).

N1—C10	1,331 (4)	N23—N24	1,360 (3)
N1—N2	1,348 (4)	N24—C30	1,334 (4)
N2—N3	1,300 (4)	N24—C25	1,467 (4)
N3—N4	1,349 (3)	N41—C50	1,333 (4)
N4—C10	1,329 (4)	N41—N42	1,353 (4)
N4—C5	1,472 (4)	N42—N43	1,299 (4)
N21—C30	1,334 (4)	N43—N44	1,348 (3)
N21—N22	1,350 (4)	N44—C50	1,329 (4)
N22—N23	1,301 (4)	N44—C45	1,457 (4)
C10—N1—N2	106,5 (3)	C30—N24—N23	108,9 (2)
N3—N2—N1	110,6 (3)	C30—N24—C25	131,1 (3)
N2—N3—N4	106,1 (3)	N23—N24—C25	120,0 (3)
C10—N4—N3	109,2 (3)	C50—N41—N42	106,0 (3)
C10—N4—C5	130,0 (3)	N43—N42—N41	110,5 (3)
N3—N4—C5	120,8 (3)	N42—N43—N44	106,5 (3)
C30—N21—N22	106,4 (3)	C50—N44—N43	108,8 (3)
N23—N22—N21	110,9 (3)	C50—N44—C45	129,9 (3)
N22—N23—N24	106,0 (3)	N43—N44—C45	121,4 (3)

Tableau 2

Distances et liaisons hydrogène (Å, °).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C5—H5A...N22	0,97	2,84	3,744 (5)	155
C7—H7B...N22	0,97	2,88	3,723 (4)	146
C29—H29...N43	0,93	2,65	3,574 (4)	173
C45—H45A...N21	0,97	2,67	3,624 (4)	168

Atomes d'hydrogène placés géométriquement et contraints à des distances C—H = 0,96 Å.

Collection des données: *KappaCCD Software* (Nonius, 1998); réduction des données: *DENZO* and *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); programme(s) pour la solution de la structure: *SIR92* (Altomare *et al.*, 1993); programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: *ORTEP-3* (Farrugia, 1997); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *SHELXL97*.

Références

- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C. & Guagliardi, A. (1993). *J. Appl. Cryst.* **26**, 343–350.
Burnett, M. N. & Johnson, C. K. (1996). *ORTEP III*. Rapport ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
Dakir, M., Lassaba, E. & Benharref, A. (2001). *Molecules*, **6**, M227.
Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.

- Herbst, R. M., Roberts, C. W., Givens, H. T. F. & Harvill, E. K. (1952). *J. Org. Chem.* **17**, 262–271.
- Juby, P. F., Hudyma, T. W. & Brown, M. J. (1968). *J. Med. Chem.* **11**, 111–117.
- Kaye, P. T., Maphahlele, M. J. & Brown, M. E. (1995). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 835–838.
- Lassaba, E. A., Benharref, A., Giorgi, M. & Pierrot, M. (1997). *Acta Cryst.* **C53**, 1139–1141.
- Mashtanov, S. M. (1970). *Nauka Bor'be Urozhai*, pp. 32–34.
- 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, edité par C. W. Carter Jr et R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. Université de Göttingen, Allemagne.