

Acta Cryst. (1969). **B25**, 1637

Structure Cristalline et Moléculaire du (Dinitro-2',4'-phényl)-1-bromo-4-pyrazole

PAR J. L. GALIGNÉ ET J. FALGUEIRETTES

Laboratoire de Minéralogie Cristallographie, Faculté des Sciences de Montpellier, France

(Reçu le 4 juillet 1968)

The crystal structure of 1-(2',4'-dinitrophenyl)-4-bromopyrazole has been determined from three-dimensional data collected on a single-crystal diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation. The crystals are orthorhombic, space group $Pna2_1$ with $a = 15.52 \pm 0.02$; $b = 13.65 \pm 0.02$; $c = 5.23 \pm 0.01$ Å; $Z = 4$. The structure was refined by least-squares methods and the final R is 0.062 for 937 reflexions. The angle between the two rings is $22^\circ 10'$; the nitro group in the *para* position is in the plane of the phenyl ring and the rotation of the second nitro group is 65° . Small displacements from the plane of the phenyl ring are observed for the nitrogen atoms joined to the ring and this ring has a slight boat form.

La synthèse et l'étude chimique du (dinitro-2',4'-phényl)-1-bromo-4-pyrazole ont été réalisées dans le laboratoire de Monsieur le Professeur Jacquier (Elguero & Jacquier, 1966). La détermination de la structure cristalline de ce composé a été entreprise en vue de résoudre certains problèmes de conformation moléculaire.

Partie expérimentale

Des cristaux prismatiques de (dinitro-2',4'-phényl)-1-bromo-4-pyrazole ont été obtenus par refroidissement lent de solutions de ce composé dans l'éther éthylique. Les cristaux sélectionnés avaient 0,10 mm de diamètre moyen et quelques millimètres de longueur.

Les mesures de paramètres et la détermination du groupe spatial ont été effectuées sur des clichés de rétiographe et de chambre de précession. Les paramètres ont été précisés sur le diffractomètre semi-automatique Enraf-Nonius qui a servi à la mesure de toutes les intensités. La densité a été mesurée par 'flotation' dans une solution de nitrate d'argent.

Données cristallographiques

$a = 15,52 \pm 0,02$ Å,	$V = 1108$ Å ³ .
$b = 13,65 \pm 0,02$,	Densité mesurée =
$c = 5,23 \pm 0,01$;	$1,90 \pm 0,04$ g.cm ⁻³ ,
	Densité calculée = 1,88.

Coefficient linéaire d'absorption $\mu_l = 54,76$ cm⁻¹.

Extinctions systématiques: $0kl$ pour $k+l=2n+1$, $h0l$ pour $h=2n+1$.

Groupe spatial $Pna2_1$.

Le groupe spatial $Pnam$ qui présente les mêmes lois d'extinctions est à rejeter; en effet, la seule position particulière de ce groupe conduisant à 4 points équivalents par maille (molécule dans le plan de symétrie) fait apparaître des distances intermoléculaires beaucoup trop courtes.

Les mesures d'intensité ont été faites à la température ambiante avec la radiation $K\alpha$ du cuivre filtrée par du nickel. Toutes les réflexions de $\sin \theta/\lambda < 0,6$ ont été explorées. Parmi les 1107 intensités obtenues, nous avons utilisé pour la détermination de la structure les 937 qui étaient supérieures à 2 fois la valeur du bruit de fond.

Les corrections de Lorentz et polarisation, d'absorption et de variation de volume irradié ont été effectuées en supposant le cristal cylindrique.

Tous les calculs nécessaires à l'établissement et à l'interprétation de la structure ont été effectués sur IBM 360-40. Pour les affinements avec agitation thermique anisotrope, nous avons utilisé une version modifiée du programme de Busing, Martin & Levy (1962). Les autres programmes ont été écrits au laboratoire.

Détermination de la structure

La recherche de cette structure a commencé à l'aide de mesures effectuées sur des clichés de rétiographe. Seul l'atome lourd a pu être placé en raison du nombre insuffisant d'intensités mesurées avec une précision acceptable. Les mesures ont donc été refaites au diffractomètre.

En raison de la valeur très faible de c nous avons étudié d'abord la projection suivant cet axe. La position de l'atome de brome est obtenue sans difficulté à l'aide d'une projection de Patterson: $x = 0,470$ $y = 0,610$.

La méthode de l'atome lourd appliquée à cette projection nous a amené à prendre une hypothèse très différente de celles envisagées avec la première série de mesures; en effet, l'axe de la molécule est incliné de 45° sur le plan xOy et de ce fait la molécule occupe 1 maille $\frac{1}{2}$ suivant c .

Les facteurs de structure F_{hk0} calculés avec cette hypothèse et un facteur d'agitation thermique isotrope $B = 3$ Å² pour tous les atomes, ont donné $R = 0,40$ avec $R = \Sigma |F_o - |F_c|| / \Sigma F_o$. Deux synthèses de Fourier suivies de cinq séries différences ont permis d'abaisser R_{hk0} jusqu'à 13%. Deux cycles d'affinement avec agitation thermique isotrope ont conduit à $R_{hk0} = 10,5\%$.

L'origine du groupe $Pna2_1$ étant libre suivant Oz nous avons pris $Z_{Br} = 0$. Les autres coordonnées déterminées à partir de la projection précédente ont été précisées par l'étude de la projection suivant a ; deux séries différences bidimensionnelles ont abaissé R_{0kl} jusqu'à 0,23. Trois cycles d'affinement isotrope de la coordonnée Z seule, par la méthode des moindres carrés portant sur les réflexions $hk1$ ont conduit à $R = 0,12$ pour les réflexions $hk0$ et $hk1$.

Tableau 1. Paramètres de position et d'agitation thermique du (dinitro-2',4'-phenyl)-1-bromo-4-pyrazole

Les écarts types portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses. Le facteur d'agitation thermique est égal à $\exp(-h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + hk\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})$.

Pour la numération des atomes voir Fig. 1.

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$10^4 \cdot \beta_{11}$	$10^4 \cdot \beta_{22}$	$10^4 \cdot \beta_{33}$	$10^4 \cdot \beta_{12}$	$10^4 \cdot \beta_{13}$	$10^4 \cdot \beta_{23}$
Br	0,4769 (1)	0,6094 (1)	0	40 (1)	74 (2)	369 (10)	4 (1)	49 (3)	14 (4)
C(2)	0,3998 (9)	0,6416 (10)	0,2608 (29)	22 (6)	51 (10)	221 (50)	1 (6)	24 (16)	-9 (18)
C(3)	0,3849 (9)	0,7367 (12)	0,3587 (35)	42 (6)	43 (10)	544 (80)	-5 (6)	71 (21)	3 (20)
N(4)	0,3260 (8)	0,7344 (8)	0,5437 (35)	52 (6)	32 (7)	535 (95)	-5 (5)	74 (25)	-20 (24)
N(5)	0,3019 (7)	0,6372 (7)	0,5653 (24)	34 (5)	14 (6)	293 (66)	-8 (4)	15 (13)	8 (14)
C(6)	0,3484 (8)	0,5804 (9)	0,3880 (29)	26 (6)	35 (8)	258 (52)	4 (5)	26 (16)	-45 (18)
C(7)	0,2438 (7)	0,6063 (9)	0,7436 (25)	25 (5)	34 (7)	172 (52)	-3 (5)	14 (13)	9 (18)
C(8)	0,1841 (7)	0,6697 (8)	0,8585 (26)	26 (5)	11 (6)	244 (52)	1 (4)	15 (14)	2 (15)
C(9)	0,1296 (7)	0,6439 (9)	0,0590 (24)	25 (5)	27 (6)	195 (60)	-2 (4)	7 (19)	18 (15)
C(10)	0,1347 (7)	0,5460 (9)	0,1370 (26)	32 (5)	38 (8)	135 (48)	9 (5)	16 (14)	7 (16)
C(11)	0,1902 (7)	0,4782 (8)	0,0260 (33)	32 (5)	25 (6)	223 (60)	2 (4)	-11 (18)	7 (20)
C(12)	0,2461 (8)	0,5090 (9)	0,8290 (26)	24 (5)	26 (7)	249 (62)	-1 (5)	4 (16)	-14 (17)
N(13)	0,1748 (7)	0,7726 (7)	0,7712 (23)	35 (5)	30 (6)	277 (51)	10 (4)	23 (14)	19 (15)
N(14)	0,0802 (7)	0,5127 (9)	0,3426 (21)	30 (5)	66 (8)	176 (49)	-10 (5)	-1 (13)	16 (16)
O(15)	0,1451 (7)	0,7866 (8)	0,5669 (24)	60 (6)	54 (7)	430 (70)	1 (5)	43 (17)	40 (17)
O(16)	0,1914 (7)	0,8357 (7)	0,9276 (23)	74 (6)	32 (6)	320 (56)	2 (5)	26 (15)	-24 (14)
O(17)	0,0321 (7)	0,5726 (7)	0,4397 (25)	49 (5)	50 (6)	423 (72)	-10 (5)	76 (16)	5 (16)
O(18)	0,0856 (7)	0,4283 (8)	0,4083 (23)	51 (6)	61 (7)	317 (55)	-1 (5)	24 (15)	59 (16)
H(1)	0,425	0,810	0,340	} $B = 3 \text{ \AA}^2$					
H(2)	0,350	0,530	0,342						
H(3)	0,088	0,691	0,150						
H(4)	0,212	0,418	0,086						
H(5)	0,290	0,461	0,760						

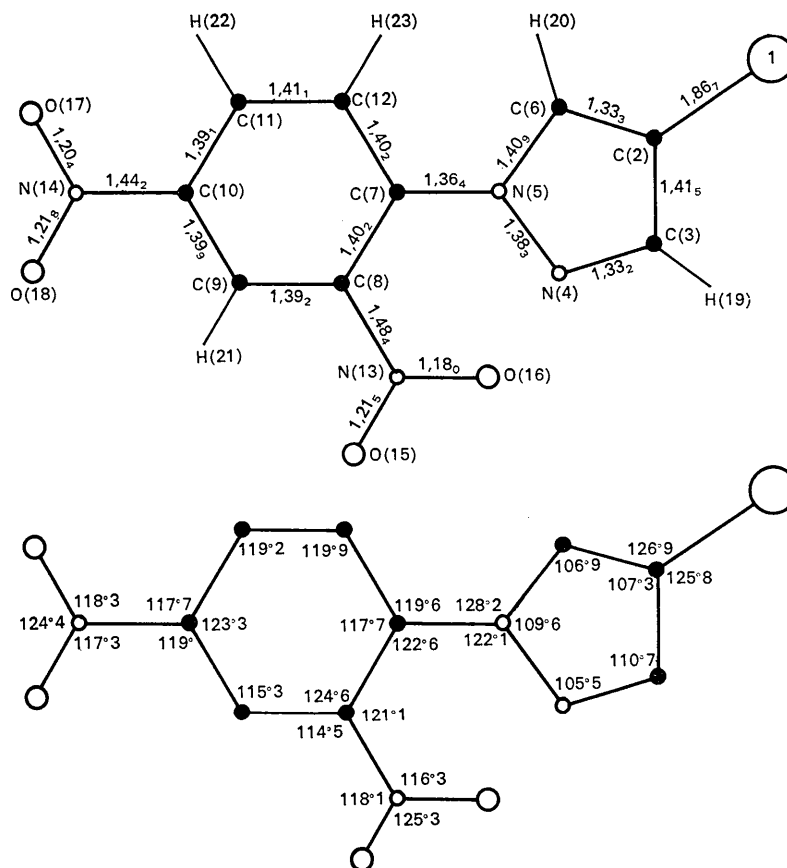


Fig. 1. Distances interatomiques et angles de valence.

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés

h	k	l	F _o	F _c	A	B	h	k	l	F _o	F _c	A	B	h	k	l	F _o	F _c	A	B	h	k	l	F _o	F _c	A	B
4	0	0	18.66	23.07	23.07	0.0	5	7	0	6.78	8.10	8.10	0.0	11	1	15.66	15.67	12.73	-9.13	10	4	1	43.49	43.24	-1.26	43.22	
4	0	0	15.68	15.51	15.91	0.0	6	7	0	35.82	38.12	38.12	0.0	11	1	34.47	35.50	8.26	-32.86	10	6	1	25.15	23.55	-6.60	24.27	
4	0	0	62.63	87.32	87.32	0.0	7	7	0	22.40	22.29	22.29	0.0	11	1	15.67	15.67	12.73	-9.13	10	6	1	12.12	12.67	-12.67	0.27	
8	0	0	16.45	11.78	11.78	0.0	8	7	0	4.16	4.29	4.29	0.0	11	1	7.60	7.66	-1.15	7.60	10	8	1	20.48	20.24	-12.29	-16.06	
10	0	0	11.63	11.80	11.80	0.0	9	7	0	18.35	17.88	17.87	0.0	11	1	41.64	41.10	17.33	37.26	10	9	1	18.62	18.09	1.04	18.05	
14	0	0	32.20	30.00	29.99	0.0	10	7	0	32.86	32.68	32.67	0.0	11	1	65.26	65.22	74.01	-59.91	10	10	1	21.27	21.97	12.24	-18.24	
16	0	0	7.24	6.19	-6.18	0.0	11	7	0	9.36	6.88	6.87	0.0	12	1	65.24	65.22	-65.08	-46.99	10	11	1	10.51	10.42	7.71	-36.64	
18	0	0	32.24	31.64	-31.03	0.0	12	7	0	28.55	31.06	31.06	0.0	12	1	65.11	65.04	24.12	-76.10	11	1	1	12.85	12.64	12.36	2.60	
2	0	1	34.77	33.33	33.32	0.0	13	7	0	9.10	8.52	-8.51	0.0	12	1	41.25	41.15	9.42	-5.32	11	2	1	11.78	12.24	-5.11	11.12	
2	1	0	8.43	7.43	-7.42	0.0	14	7	0	13.86	13.39	13.38	0.0	12	1	15.10	14.25	-9.32	10.82	11	3	1	5.94	5.98	1.65	5.75	
3	1	0	58.40	58.53	58.93	0.0	16	7	0	14.61	14.39	14.38	0.0	12	1	35.40	33.00	-9.70	31.59	11	6	1	39.31	38.85	-10.69	-37.33	
4	1	0	75.45	75.21	-79.21	0.0	0	8	0	55.85	55.61	55.60	0.0	2	7	1	60.64	75.72	-16.21	73.95	11	5	1	5.29	4.63	-2.37	-3.97
5	1	0	82.65	85.87	85.87	0.0	1	8	0	5.37	5.23	-5.22	0.0	2	8	1	10.41	7.68	6.51	7.65	11	8	1	11.56	12.41	9.65	-7.81
6	1	0	34.72	33.73	33.72	0.0	2	8	0	8.52	10.92	10.92	0.0	2	9	1	67.46	67.45	9.42	-5.32	11	9	1	22.55	21.96	8.95	-20.05
7	1	0	54.55	55.06	55.06	0.0	3	8	0	7.09	4.30	-4.29	0.0	2	10	1	32.17	31.45	5.55	-31.15	11	10	1	11.19	9.86	-3.45	-9.23
8	1	0	16.57	16.78	-10.78	0.0	4	8	0	32.95	34.50	34.50	0.0	2	11	1	35.04	36.64	10.77	-35.01	11	11	1	6.75	6.30	2.79	-5.64
9	1	0	8.48	10.28	10.28	0.0	5	8	0	32.15	36.40	36.40	0.0	2	12	1	11.00	10.68	5.24	9.52	12	1	1	30.84	30.82	-13.23	-27.83
10	1	0	33.39	33.33	-33.32	0.0	6	8	0	12.62	11.07	11.06	0.0	2	13	1	6.64	7.27	7.25	0.26	12	2	1	10.09	9.68	-9.32	2.57
12	1	0	37.13	35.97	-35.96	0.0	7	8	0	34.80	36.92	36.92	0.0	2	14	1	11.45	11.45	11.45	7.33	12	3	1	25.83	23.33	-4.30	-22.93
13	1	0	13.15	15.56	-11.95	0.0	8	8	0	17.69	18.36	18.36	0.0	3	1	10.57	6.67	84.01	18.71	12	4	1	41.74	40.88	-8.36	40.01	
14	1	0	23.41	22.90	-22.95	0.0	9	8	0	26.65	27.10	27.10	0.0	3	2	1	140.66	145.58	31.26	-146.68	12	5	1	12.13	11.53	-10.28	-5.21
15	1	0	17.25	15.50	-15.45	0.0	10	8	0	10.41	9.79	9.78	0.0	3	3	1	74.10	73.43	-7.12	73.08	12	6	1	28.18	27.16	1.97	27.08
16	1	0	12.22	10.75	-10.71	0.0	11	8	0	19.61	21.47	21.47	0.0	3	4	1	41.25	40.55	-15.07	-38.11	12	7	1	5.19	4.60	-3.40	-3.60
17	1	0	14.45	14.82	-14.81	0.0	12	8	0	5.83	4.98	4.97	0.0	3	5	1	30.55	26.61	-4.22	25.33	12	8	1	12.24	10.15	1.85	-9.97
18	1	0	13.76	11.76	-11.73	0.0	13	8	0	18.47	18.32	18.32	0.0	3	6	1	41.25	43.47	6.17	45.15	12	9	1	9.58	2.24	-2.06	0.87
1	1	1	85.67	84.40	-84.39	0.0	14	8	0	10.62	12.24	-12.24	0.0	3	7	1	20.56	20.25	13.02	-15.55	12	10	1	19.21	17.99	-4.42	-17.43
2	1	1	60.64	57.62	57.61	0.0	15	8	0	6.21	7.31	7.31	0.0	3	8	1	56.37	52.77	-15.58	50.40	12	11	1	5.12	3.68	-0.74	-3.59
3	1	1	56.57	57.58	-57.57	0.0	1	9	0	72.77	72.22	72.21	0.0	3	9	1	18.24	17.95	12.45	-12.92	12	12	1	22.19	21.52	-1.20	-2.22
4	1	1	65.08	63.00	62.99	0.0	3	9	0	17.98	21.01	21.01	0.0	3	10	1	31.05	27.94	20.78	-18.67	13	1	1	19.40	18.02	5.82	17.04
5	1	1	65.72	64.73	-64.72	0.0	4	9	0	14.52	16.71	16.71	0.0	3	11	1	18.46	16.87	-0.67	45.15	13	2	1	15.22	14.22	-7.52	12.06
6	1	1	52.37	50.73	-50.72	0.0	5	9	0	26.68	29.05	29.05	0.0	3	12	1	10.47	5.74	-9.91	-2.02	13	3	1	19.37	17.34	5.28	16.51
7	1	1	61.34	60.75	-60.74	0.0	6	9	0	12.38	15.29	-15.29	0.0	3	13	1	13.41	13.26	3.89	12.68	13	4	1	25.73	26.01	-7.67	24.86
8	1	1	15.95	16.83	16.83	0.0	7	9	0	35.21	36.33	36.33	0.0	4	1	10.57	10.524	-16.22	-184.53	13	5	1	26.20	23.55	-11.11	-10.38	
9	1	1	86.44	85.35	-85.39	0.0	8	9	0	5.87	6.81	-6.81	0.0	4	2	1	64.75	67.61	-7.94	-66.55	13	6	1	11.18	10.39	-0.32	-10.38
10	1	1	12.15	12.15	-12.15	0.0	9	9	0	16.18	17.36	-17.36	0.0	4	3	1	16.45	17.36	16.30	0.0	13	7	1	12.20	12.27	-4.32	-11.48
12	1	1	9.25	3.67	3.66	0.0	10	9	0	9.68	13.07	-13.07	0.0	4	4	1	34.75	34.45	-22.57	-25.61	13	8	1	16.29	16.04	3.64	-15.61
13	1	1	37.65	37.62	-37.61	0.0	0	10	0	14.15	13.76	13.75	0.0	4	5	1	53.55	51.44	-21.82	46.57	13	9	1	5.63	3.95	-0.77	-3.81
14	1	1	6.25	4.62	4.01	0.0	1	10	0	8.27	10.33	-10.33	0.0	4	6	1	14.54	15.37	-0.55	15.26	13	10	1	11.85	10.39	-1.63	-15.35
15	1	1	17.64	17.00	-16.99	0.0	2	10	0	32.95	30.90	-30.90	0.0	4	7	1	6.45	5.05	-5.05	-11.68	14	1	1	13.73	12.01	6.50	10.08
17	1	1	16.43	16.43	-16.42	0.0	3	10	0	9.64	11.61	-11.61	0.0	4	8	1	20.55	15.38	12.90	-14.45	14	2	1	9.49	8.57	4.42	-7.33
18	1	1	14.41	15.57	-15.57	0.0	4	10	0	45.14	44.64	44.63	0.0	4	9	1	15.25	17.45	-17.35	1.82	14	3	1	13.08	12.41	4.24	11.65
1	2	0	124.44	122.00	-122.00	0.0	5	10	0	9.66	10.97	10.97	0.0	4	10	1	33.56	31.35	2.97	-31.20	14	4	1	29.27	28.59	-13.74	25.46
2	2	0	55.12	54.61	-54.60	0.0	6	10	0	14.92	16.11	16.11	0.0	4	11	1	16.72	16.52	-11.68	-11.68	14	5	1	9.20	10.02	-9.87	-8.87
3	2	0	13.76	11.76	-11.73	0.0	7	10	0	18.74	18.57	-18.56	0.0	4	12	1	15.51	13.51	-0.25	-13.50	14	6	1	5.79	6.09	1.13	-5.99
4	2	0	21.41	15.45	-15.44	0.0	8	10	0	10.32	12.95	-12.95	0.0	5	1	1	38.36	37.36	-26.22	-26.00	14	7	1	16.17	15.44	6.90	-13.80
5	2	0	49.30	47.25	-47.24	0.0	9	10	0	9.24	11.46	-11.46	0.0	5	2	1	51.40	54.62	2.88	-94.78	14	8	1	7.22	6.28	2.39	-5.80
6	2	0	53.32	52.65	-52.68	0.0	10	10	0	10.02	10.27	10.27	0.0	5	3	1	25.41	25.67	2.28	24.96	14	9	1	17.62	16.73	16.47	-2.92
7	2	0	8.42	3.84	3.83	0.0	11	10	0	6.54	7.88	-7.88	0.0	5	4	1	45.24	42.21	18.55	-37.90	14	10	1	26.20	23.55	-11.11	-10.38
8	2	0	56.24	47.61	-47.62	0.0	12	10	0	5.98	6.30	-6.30	0.0	5	5	1	67.66	67.89	-3.68	-68.97	14	11	1	17.98	16.86	-0.18	16.85
9	2	0	7.54	8.66	-8.66	0.0	1	11	0	5.78	5.78	-5.78	0.0	5	6	1	26.25	23.68	6.02	23.67	14	12	1	7.73	7.29	-1.85	7.04
10	2	0	16.04	20.22	-20.22	0.0	2	11	0	17.16	21.66	-21.66	0.0	5	7	1	5.55	10.06	5.68	-8.30	14	13	1	16.82	16.90	-6.70	15.51
11	2	0	16.24	16.73	-16.72	0.0	3	11	0	25.62	33.46	-33.46	0.0	5	8	1	25.10	23.82	3.97	23.48	14	14	1	12.83	13.61	5.14	-12.60
12																											

Table 2 (suite)

h	k	l	F _o	F _c	A	B	h	k	l	F _o	F _c	A	B	h	k	l	F _o	F _c	A	B	h	k	l	F _o	F _c	A	B
3	3	2	16.46	15.06	1.26	15.00	12	4	2	9.58	9.29	-7.01	-6.07	7	1	0	4.71	4.26	-1.54	-3.96	5	6	4	8.06	8.04	5.37	-5.96
3	4	2	15.53	18.50	-10.95	-15.40	12	6	2	8.49	8.95	-0.67	-8.93	7	1	1	5.43	5.63	5.62	-0.34	5	7	4	6.33	6.29	-6.28	0.20
3	5	2	26.27	25.24	-15.86	-9.62	12	7	2	10.07	9.64	9.35	-2.28	7	1	2	4.08	3.56	3.75	-1.23	5	8	4	8.91	7.84	5.93	5.11
3	6	2	7.45	6.46	6.48	6.48	12	8	2	6.48	6.48	-6.48	-6.48	8	0	2	27.56	24.45	12.74	-25.72	5	11	4	11.06	10.87	-0.43	10.85
3	6	2	7.34	6.61	6.10	-2.54	12	11	2	6.81	6.80	-6.11	1.51	8	1	2	25.46	25.93	23.45	-11.05	5	11	4	6.46	6.46	6.74	-4.74
3	5	2	17.61	17.49	17.15	-3.33	13	3	2	8.42	8.58	7.28	4.53	8	2	3	13.35	14.33	5.61	-10.63	6	0	4	12.70	12.57	1.44	12.48
3	10	2	6.50	6.46	-0.75	-6.43	13	5	2	6.16	6.20	3.89	4.82	8	3	3	23.55	25.36	24.87	5.04	6	1	4	14.06	14.48	-3.44	-14.07
3	12	2	13.16	14.47	-13.12	-6.10	13	7	2	4.52	4.19	-4.15	-0.45	8	4	3	7.38	10.86	-10.46	3.16	6	2	4	10.44	10.86	4.34	-9.96
3	13	2	8.13	5.55	-8.23	-1.63	13	9	2	8.57	8.45	-0.95	0.39	8	5	2	13.08	12.61	-12.78	0.67	6	3	4	12.47	10.89	-0.68	-10.85
4	0	2	13.53	12.60	12.58	-0.55	13	10	2	5.47	5.50	-5.38	1.15	6	4	4	4.15	4.42	1.11	4.28	6	4	4	15.09	15.58	15.55	-11.27
4	1	2	36.45	36.11	8.73	37.10	14	0	2	11.56	11.12	0.41	11.10	6	7	3	6.43	7.77	-4.55	6.26	6	5	4	5.69	5.23	3.17	-1.15
4	2	2	5.73	5.88	5.52	2.03	14	1	2	6.50	6.14	-0.12	-0.18	8	8	3	5.21	4.87	0.0	-4.86	6	6	4	11.80	11.96	1.52	-11.86
4	2	2	10.22	9.21	-6.71	-6.30	14	2	2	4.72	5.16	-3.77	-3.53	8	9	2	4.64	5.41	4.85	-2.30	6	7	4	6.27	6.15	5.84	1.87
4	2	2	24.45	22.60	-12.21	-1.98	14	2	2	4.55	4.14	1.08	-3.99	8	10	2	7.42	7.80	6.70	-4.00	6	8	4	9.75	9.72	7.76	5.84
4	4	2	26.55	26.00	19.45	-17.23	15	2	2	8.52	8.33	7.00	4.51	9	1	3	15.47	16.17	13.81	-6.40	6	10	4	4.08	4.17	4.12	-0.63
4	4	2	16.45	15.57	2.85	-15.71	15	2	2	6.20	6.56	-6.14	-2.30	9	3	2	4.45	4.85	4.85	-0.11	7	4	4	8.96	8.96	-6.04	6.71
4	8	2	5.60	4.73	3.36	3.36	15	3	2	4.81	4.29	-0.54	-4.24	9	3	2	25.65	30.21	-18.85	23.58	7	5	4	6.35	6.35	-3.22	5.47
4	8	2	15.55	16.46	14.13	8.43	15	4	2	4.39	4.37	-4.35	-0.24	9	4	3	4.45	5.07	1.02	4.97	7	6	4	6.93	6.29	-0.24	6.28
4	10	2	5.31	5.36	-3.12	6.94	15	6	2	5.37	5.60	5.55	0.76	9	5	3	20.44	20.48	-15.57	13.61	7	9	4	6.83	7.08	-1.19	6.98
4	11	2	10.52	10.53	-1.59	-10.81	16	2	3	6.25	6.34	-4.91	-4.01	9	6	3	5.43	6.22	-5.26	3.32	8	0	4	5.17	4.71	-3.10	3.53
4	12	2	5.20	9.20	-5.43	7.41	16	2	2	5.01	4.94	-1.67	4.63	9	10	2	7.35	6.75	3.33	-7.04	3	4	8.07	8.36	-3.32	-7.66	
4	12	2	5.25	4.84	-3.77	3.01	16	3	2	9.02	9.52	-0.52	-0.39	9	11	3	5.54	6.51	-0.51	-0.19	8	4	4	14.47	15.73	-11.99	-10.10
5	1	2	20.45	20.47	19.80	5.15	16	4	2	5.72	5.12	1.16	-4.98	10	0	2	20.43	20.06	11.45	-16.46	8	5	4	5.99	7.93	4.43	-6.58
5	1	2	5.04	7.47	-6.88	2.88	17	1	3	30.07	27.89	26.98	7.02	10	1	3	7.02	6.66	-6.50	-2.18	8	6	4	5.08	3.89	3.48	1.72
5	1	2	4.50	4.50	-12.21	-1.98	17	1	3	31.91	31.07	31.07	31.07	10	2	2	10.54	12.15	-1.29	-12.08	8	7	4	5.65	5.21	4.26	2.99
5	4	2	8.46	8.83	-8.31	2.96	17	1	3	6.74	5.76	5.07	-2.72	10	3	3	16.42	16.42	-15.71	7.91	9	1	4	4.68	4.85	2.46	2.46
5	5	2	29.00	28.38	-22.05	-17.80	17	1	4	20.30	19.52	16.08	-11.04	10	4	3	5.81	5.38	5.12	1.63	9	1	4	4.68	4.85	2.02	4.32
5	7	2	15.51	15.74	14.99	4.80	17	1	5	8.70	7.65	-5.77	5.00	10	5	3	6.55	6.88	5.83	-3.63	9	2	4	11.28	10.59	-9.56	4.54
5	8	2	16.66	16.32	-1.16	16.27	17	1	6	9.50	10.00	-3.71	9.29	10	6	3	5.62	5.63	-8.73	4.51	9	5	4	6.93	7.78	-3.17	-11.71
5	10	2	4.50	4.50	-12.21	-1.98	17	1	7	10.79	9.71	-3.73	1.82	10	7	3	4.75	5.13	-5.03	-0.99	9	6	4	5.98	5.65	4.21	3.75
5	11	2	15.53	12.43	-2.66	-12.14	18	3	3	14.34	14.00	-13.93	1.82	10	8	3	5.45	5.45	3.92	2.44	9	6	4	3.93	3.41	-3.26	-0.96
5	14	2	4.74	4.66	4.59	-0.73	19	3	3	11.89	11.17	-0.51	-11.15	10	10	3	5.41	5.82	3.90	-4.32	10	0	4	5.96	5.99	-0.04	5.96
6	0	2	64.01	68.55	49.51	47.46	10	3	3	6.17	6.47	-6.34	-1.29	10	11	3	4.56	4.40	4.39	-0.08	10	1	4	3.96	3.90	-3.81	-0.79
6	1	2	46.03	48.70	-18.17	-45.19	11	1	3	11.11	10.99	9.46	5.57	11	1	3	7.63	6.58	1.35	-6.43	10	2	4	6.44	7.08	2.96	6.44
6	1	2	17.44	17.44	-12.21	-1.98	12	1	3	8.80	8.42	7.28	-4.23	11	2	3	8.31	7.71	7.31	2.44	10	3	4	6.52	6.65	-4.78	-4.62
6	3	2	17.56	17.65	-3.12	-17.67	12	1	3	27.76	28.59	-20.81	-19.01	11	2	3	6.25	6.25	7.05	7.64	10	4	4	8.41	8.48	5.33	-6.59
6	4	2	26.12	25.66	-23.17	10.99	2	1	3	29.28	27.64	19.80	-19.26	11	5	3	5.20	4.56	1.75	4.40	10	5	8	8.55	8.55	0.16	8.55
6	5	2	11.66	11.22	10.89	-2.66	2	2	3	16.31	16.29	-15.26	5.65	11	6	3	6.66	7.05	2.43	6.66	10	6	4	4.95	4.49	4.36	-1.02
6	8	2	6.58	5.88	5.57	-1.86	2	3	3	10.75	9.62	6.93	-7.09	11	7	3	4.44	4.52	-2.05	-4.03	10	7	4	7.29	7.70	7.20	2.74
6	8	2	17.44	17.44	-12.21	-1.98	2	4	3	8.59	8.85	4.66	7.53	11	8	3	7.07	6.82	-3.84	-5.63	11	1	4	4.72	5.25	2.01	4.85
6	8	2	29.24	28.11	16.62	22.66	2	5	3	7.75	7.75	4.47	1.74	11	8	3	6.25	6.31	1.98	-8.06	11	2	4	7.45	6.13	-3.02	-5.33
6	9	2	15.22	18.64	-16.58	-8.50	2	6	3	9.79	9.59	5.88	7.93	11	10	3	4.46	4.63	3.92	2.44	11	3	4	9.27	9.27	-11.08	-11.08
6	10	2	12.66	12.43	-7.22	10.11	2	8	3	15.10	14.94	-14.47	3.68	12	0	3	6.16	7.42	-0.57	-7.34	11	4	4	3.98	3.88	-2.16	3.11
6	11	2	14.11	13.22	-12.77	3.37	2	9	3	14.84	14.77	7.51	-12.95	12	1	3	4.83	3.54	1.29	3.71	11	5	4	9.42	9.62	3.79	-3.84
6	12	2	5.54	5.85	-2.49	-5.28	2	10	3	10.96	10.73	6.96	8.16	12	2	3	4.54	4.87	-2.57	4.13	11	6	4	6.61	6.45	1.71	6.21
6	14	2	4.46	4.46	-12.21	-1.98	2	11	3	9.87	9.54	6.46	-9.52	12	3	3	5.55	6.50	1.14	-6.40	12	0	4	8.81	9.31	-3.54	8.61
7	1	2	25.23	25.72	-2.49	-19.72	3	1	3	6.68	5.81	-3.28	1.28	12	4	3	10.51	10.45	-3.95	9.66	12	1	4	10.38	9.66	-5.24	-8.10
7	2	2	38.00	38.47	-38.41	-1.97	2	14	3	5.12	5.50	-5.38	1.15	12	5	3	6.33	7.85	3.90	2.20	12	2	4	7.26	7.64	-7.67	0.75
7	3	2	17.12	16.02	4.15	-15.45	3	1	3	23.75	23.92	18.18	-15.54	12	7	3	6.33	7.42	-0.57	-7.34	12	3	4	10.00	11.32	-12.11	-12.11
7	4	2	16.54	15.13	-15.12	11.72	3	2	3	25.35	24.41	22.55	-9.31	13	1	3	5.55	6.10	2.03	-5.75	12	5	4	6.70	5.98	4.49	3.93
7	5	2	7.77	7.77	-7.55	11.82	3	3	3	8.39	7.63	5.72	5.03	13	2	3	10.36	9.58	7.85	5.81	13	2	4	10.50	10.64	-8.50	-6.39
7	5	2	12.43	12.43	-12.21	-1.98	3	3	3	18.87	18.34	-18.12	-2.74	13	3	3	4.61	4.21	1.87	3.76	13	3	4	6.25	6.48	-4.92	-1.92
7	7	2	10.55	9.55	-7.71	-5.61	3	5	3	6.56	6.56	5.81	3.28	13	4	3	5.32	5.36	4.87	2.22	1						

ajustées après chaque cycle d'affinement en prenant comme longueur de liaison C-H = 1,07 Å.

Les paramètres de position et d'agitation thermique, ainsi que les écarts type obtenus à partir des équations des moindres carrés sont donnés dans le Tableau 1.

Tableau 2 contient la liste des facteurs de structure calculés et observés.

Description de la structure

Les distances interatomiques et les angles de valence sont reportés sur la Fig. 1.

Précision des résultats

L'écart type sur les positions atomiques, $\sigma(r)$, est de 0,0015 Å pour l'atome de brome, de 0,014 pour les

atomes du cycle pyrazole autres que N(5), de 0,011 Å pour les autres atomes (excepté les hydrogènes). Il en résulte que les écarts type sur les longueurs de liaison sont de 0,019 Å pour C(2)-C(3), C(2)-C(6), C(3)-C(4), de 0,017 Å pour les liaisons N(5)-C(6) et N(5)-N(4) et de 0,014 Å pour les autres. Les écarts type sur les angles de valence sont de 0,8° pour le cycle pyrazole, 0,6° pour les groupements NO₂, 0,7° pour les autres.

Géométrie de la molécule

Le cycle benzénique et le cycle pyrazole font un angle de 22° 10'. L'atome de brome se trouve dans le plan du cycle pyrazole. Le groupement nitro situé en *para* est dans le plan du noyau benzénique, par contre le groupement nitro situé en *ortho* a subi une rotation importante (65° 34'), de plus ce groupement se trouve du

Tableau 3. Equations des plans moyens importants

Les equations ont la forme $AX + BY + CZ - D = 0$.

Plan défini par:	A	B	C	D	Angle avec le cycle phényl
Noyau phényl	0,698	0,248	0,672	7,42	-
Noyau pyrazole	0,720	-0,143	0,679	4,26	22° 10'
C-NO ₂ <i>ortho</i>	0,934	0,010	-0,358	1,09	65° 34'
C-NO ₂ <i>para</i>	0,711	0,245	0,659	7,34	1° 10'

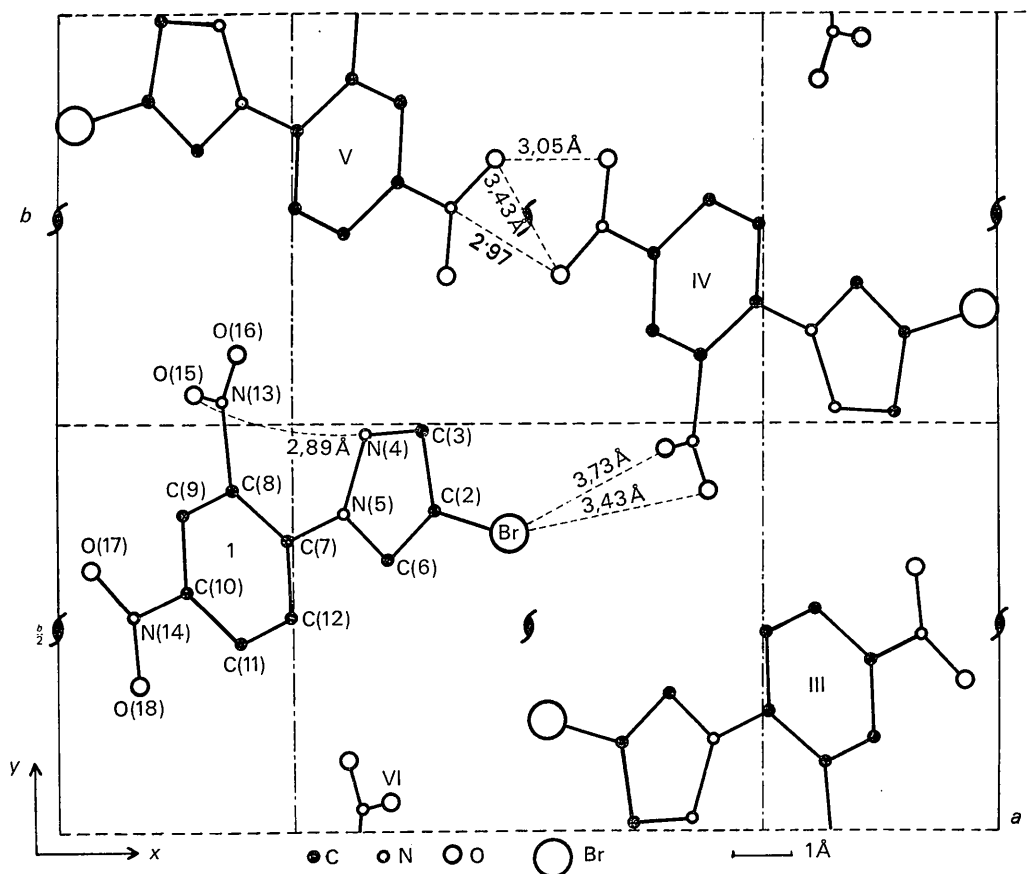


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan xOy . Les distances interatomiques sont données pour la molécule IV translétée de $-c$.

même côté de l'axe de la molécule que l'atome d'azote N(4) du pyrazole. La rotation du groupement nitro est courante mais la valeur trouvée ici est très forte; des valeurs plus élevées ont été trouvées seulement pour le nitromésitylène ($66^{\circ}4'$) (Trotter, 1959a) et le 9-nitroanthracène (85°) (Trotter, 1959b), et parmi les valeurs voisines on peut citer 9,10-dinitroanthracène (64°) (Trotter, 1959c), le 2,3,4,6-tétranitroaniline (64°) (Dickinson, Stewart & Holden, 1966) et 2,4,6-trinitro-phénétole ($61^{\circ}3'$) (Gramaccioli, Destro & Simonetta, 1968).

Les équations des différents plans moyens sont données dans le Tableau 3. L'ensemble bromo-pyrazole peut être considéré comme parfaitement plan, aucun écart au plan moyen n'étant supérieur à 0,002 Å. L'atome C(7) du noyau phényl se trouve à 0,045 Å de ce plan. On peut remarquer que C(2)-C(6) (1,33 Å) correspond à une double liaison, que les autres liaisons du cycle ainsi que la liaison entre les deux cycles ont un caractère partiellement double. La valeur trouvée pour C(3)-N(4) (1,33 Å) se rencontre fréquemment dans les hétérocycles (*Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, 1965). La longueur de la liaison C-Br (1,86 Å) est très voisine de celles rencontrées dans les liaisons avec un cycle aromatique. Les longueurs de liaison C-C du cycle benzénique sont normales, la moyenne est de 1,398 Å (au lieu de 1,395 Å), par contre ce cycle n'est pas parfaitement plan. Le Tableau 4 donne les distances au plan moyen des atomes du cycle et des atomes liés au cycle. On peut constater que les atomes 7-9-10-12 définissent un plan moyen duquel ils ne s'écartent que de 0,005 Å,

les atomes 8 et 11 se trouvent du même côté de ce plan à respectivement 0,030 et 0,018 Å. Ce cycle prend donc une légère forme "bateau", les deux points étant relevés de 3° et 2° . Ces écarts peuvent sembler non significatifs si l'on applique les tests statistiques aux écarts types obtenus, cependant ils sont conformes aux résultats obtenus pour d'autres noyaux benzéniques substitués; entre autres citons: 2,4,6-trinitrophénétrole (Gramaccioli, Destro & Simonetta, 1968); *N,N*-diméthyl-*p*-nitroaniline (Mak & Trotter, 1965); *o*-nitrobenzaldéhyde (Coppens & Schmidt, 1964) et *N*-méthyl-*N*,2,4,6-tétranitroaniline (Cady, 1967).

Tableau 4. *Écarts au plan moyen du noyau phényl*

Atomes	Distances	Atomes	Distances
C(7)	0,010 Å	N(5)	0,044 Å
C(9)	0,009	N(13)	-0,076
C(10)	0,006	N(14)	0,025
C(12)	0,005	O(17)	0,048
C(8)	-0,018	O(18)	0,028
C(11)	-0,013		

Il faut de plus remarquer que les atomes liés au cycle benzénique se trouvent dans le plan formé par le carbone auxquels ils sont liés et les deux carbones adjacents (écarts inférieurs à 0,001 Å). Il ne s'agit donc pas uniquement d'un déplacement des liaisons C-N hors du plan, mais aussi d'une déformation du cycle benzénique, chacun des carbones substitués restant plan dans cette molécule. On peut même remarquer que les atomes d'oxygène du NO₂ situé en *para* sont situés exactement dans le plan C(9)-C(10)-C(11). La longueur de la liaison C(10)-N(14) (1,44 Å) dénote une certaine

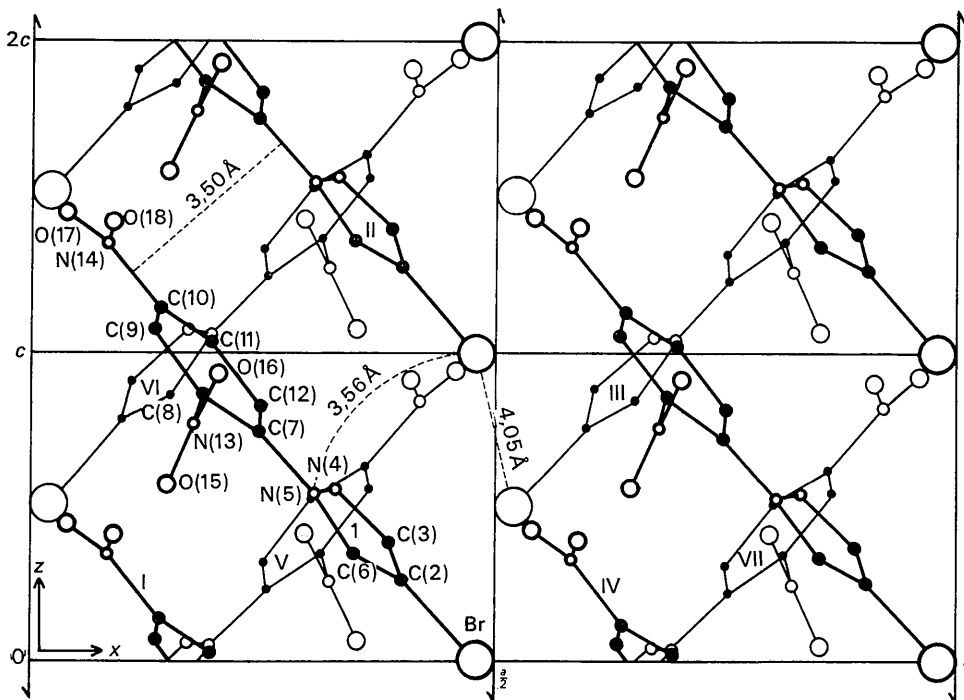


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan $x0z$.

Tableau 5. Distances intermoléculaires les plus courtes impliquant un atome de brome ou d'oxygène

Le premier atome est toujours pris dans la molécule 1 des Figs. 2 et 3.

Les positions équivalentes utilisées sont définies par :

I	$x, y, z-1$	IV	$\frac{1}{2}+x, \frac{3}{2}-y, z-1$
II	$x, y, z+1$	V	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z-\frac{1}{2}$
III	$-x, 1-y, \frac{1}{2}+z$	VI	$\frac{1}{2}-x, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z$
		VII	$-x, 1-y, z-\frac{1}{2}$
Atomes	Distances	Atomes	Distances
Br—Br	4,03 Å	O(17)—O(17, III)	3,43 Å
Br—C(2, I)	4,05	O(18)—C(12, II)	3,50
Br—C(3, I)	4,03	O(18)—N(4, VI)	3,53
Br—C(6, I)	3,75	O(17)—C(10, III)	3,22
Br—N(4, I)	3,79	O(17)—N(14, III)	2,97
Br—N(5, I)	3,56	O(17)—C(8, II)	3,48
Br—O(15, IV)	3,73	O(16)—C(11, V)	3,40
Br—O(16, IV)	3,43	O(16)—O(15, II)	3,48
O(18)—O(17, III)	3,32	O(15)—O(17, I)	3,47
O(18)—O(17, VII)	3,05		

conjugaison du NO₂ avec le cycle aromatique. La valeur supérieure (1,48 Å) trouvée pour C(8)—N(13) s'explique par la rotation du plan moyen du NO₂ *ortho* par rapport au phényle. On remarque également l'écart à la planéité de ce C—NO₂ [N(13) est situé à 0,045 Å du plan des trois atomes auxquels il est lié]. Enfin on peut noter que les variations d'angles observées dans le cycle benzénique sont courantes pour des dérivés nitrés (augmentation de 3 à 4° pour les carbones auxquels un NO₂ est lié) et que la déformation observée en C(7) et C(8) s'explique par l'encombrement stérique des deux substituants liés à ces carbones.

Organisation de la structure

Les Figs. 2 et 3 donnent la projection de la structure suivant **c** et **b** respectivement. Les distances interatomiques intermoléculaires les plus courtes sont données dans le Tableau 5. On constate que l'inclinaison des molécules sur le plan xOy est telle que les molécules se déduisant par des translations **c** ont leurs axes moyens distants de 3,5 Å. L'empilement est donc très compact à l'intérieur d'une de ces piles de molécules. L'inclinaison du cycle pyrazole est telle que le brome de la molécule voisine se trouve dans le plan perpendiculaire à celui du cycle. [En effet Br—C(2, I) = Br—C(3, I) et Br—N(4, I) = Br—C(6, I), voir le Tableau 5]. D'autre part, le noyau phényle est environné d'un côté par un noyau pyrazole, de l'autre par un NO₂ terminal à des distances très voisines de celles correspondant théoriquement à des contacts de van der Waals. Les contacts entre les piles se font essentiellement par les atomes de brome et les groupements NO₂ terminaux. Les Br forment des chaînes suivant deux des axes 2₁ de la maille, et les distances Br—Br (4,03 Å) sont sensiblement égales à 2 fois le rayon de van der Waals de cet atome (3,90 Å). De même les distances entre les atomes d'oxygène des NO₂ terminaux se déduisant par un axe 2₁ correspondent à des contacts voisins de ceux de van der Waals. Par contre pour les NO₂ *ortho*, seules des distances Br—O(16, IV) et Br—O(15, IV) sont voisines de ces contacts.

Les rayons de van der Waals sont ceux donnés par Pauling (1960).

Conclusion

Cette étude a permis de déterminer la conformation moléculaire du (dinitro-2',4'-phényl)-1-bromo-4-pyrazole, en particulier l'angle entre les plans des 2 cycles (22°), la position du NO₂ *ortho* par rapport à N(4) et l'angle des plans moyens des NO₂ par rapport au cycle benzénique (NO₂ *para* est coplanaire, NO₂ *ortho* est tourné de 65°). La déformation du cycle benzénique est intéressante et l'étude de la structure du (dinitro-2',4'-phényl)-1-chloropyrazole qui est en cours permettra de la préciser. Quant à l'organisation de la structure retenons que l'empilement est très compact à l'intérieur d'une pile de molécules et que l'angle du cycle pyrazole avec l'axe **c** est conditionné par le voisinage de l'atome de brome de la molécule voisine.

Nous remercions Monsieur le Professeur Jacquier de nous avoir suggéré cette étude et pour l'intérêt qu'il a apporté aux résultats que nous avons obtenus.

Références

- BUSING, W. D., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS, A Fortran crystallographic least squares program*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CADY, H. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 601.
- COPPENS, P. & SCHMIDT, G. M. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 222.
- DICKINSON, C., STEWART, J. M. & HOLDEN, J. R. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 663.
- ELGUERO, J. & JACQUIER, R. (1966). *Bull. Soc. Chim.* p. 2832.
- GRAMACCIOLI, C. M., DESTRO, R. & SIMONETTA, M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 129.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
- MAK, T. C. W. & TROTTER, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 68.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions* (1965). Ed. L. E. SUTTON. London: The Chemical Society.
- TROTTER, J. (1959a). *Acta Cryst.* **12**, 605.
- TROTTER, J. (1959b). *Acta Cryst.* **12**, 237.
- TROTTER, J. (1959c). *Acta Cryst.* **12**, 232.