

interstices but also in the fact that the displacements of the uranium atoms were entirely disregarded in his model. It should be noted that, in Willis's analysis, only the fundamental reflexions, hkl with $h+k, k+l, l+h=8n$, were taken into account, although the superlattice reflexions hkl with $h, k, l=4n$ should be included together with the fundamental reflexions to obtain the 'composite cell structure' in his definition.* Willis estimated the intensities of these superlattice reflexions to be negligibly weak, whereas the present observations revealed their presence with rather significant integrated intensities (for *e.g.* 440, 12,0,0, 12,4,0, 12,12,0, 20,0,0 *etc.* in Fig. 1). The discrepancies between the two models seem to be due to the differences in the intensity data and/or in the crystal structures examined in the two studies.

Belbeoch *et al.* (1961) described a superstructure model on the basis of the X-ray observation of superlattice reflexions. As discussed in § 3.1, the space group they proposed contradicts the present observation. In their model, all the additional oxygen atoms were simply placed at the centres of interstices, although they anticipated the possibility of their displacement.

The displacement of uranium atoms concluded by the present neutron study is compatible with an X-ray observation (Masaki & Ishii, 1970) in which many superlattice reflexions, though very weak compared with the fundamental ones, were observed with appreciable intensities that cannot be expected from the additional oxygen atoms alone. A recent study of the channelling of He⁺ ions carried out by Matzke, Davies & Johansson (1971) gave further evidence for

* It is derived from the superstructure by superimposing all the $4 \times 4 \times 4$ substructures.

the displacement of uranium atoms in the U₄O₉ superstructure.

The authors' thanks are due to Dr Y. Hamaguchi for his interest and encouragement, and to Mr Minakawa for his assistance in the neutron experiments.

References

- ALBERMAN, J. K. & ANDERSON, J. S. (1949). *J. Chem. Soc. Suppl.*, 303.
 BACON, G. E. (1962). *Neutron Diffraction*. p. 31. Oxford Univ. Press.
 BELBECH, B., PIEKARSKI, C. & PERIO, P. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 837.
 BELBECH, B., LAREDO, E. & PERIO, P. (1964). *J. Nucl. Mater.* **13**, 100.
 BLANK, H. & RONCHI, C. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 657.
 DEBETS, P. C. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 589.
 GRØNVOLD, F. (1955). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 357.
 HERING, J. & PERIO, P. (1952). *Bull. Soc. chim. Fr.* **19**, 351. *International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Vol. I. p. 323. Birmingham: Kynoch Press.
 ISHII, T., NAITO, K., OSHIMA, K. & HAMAGUCHI, Y. (1971). *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 235.
 KINGERY, W. D. (1965). Rapport CEA-55, CEA, France.
 LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1957). *The Determination of Crystal Structures*. p. 146. London: Bell & Sons.
 LOOPSTRA, B. O. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 651.
 MASAKI, N. & DOI, K. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1393.
 MASAKI, N. & ISHII, T. (1970). *J. Crystal Growth*, **6**, 207.
 MATZKE, H., DAVIES, J. A. & JOHANSSON, N. G. E. (1971). *Canad. J. Phys.* **49**, 2215.
 MINAKAWA, N., SAKAMOTO, M. & HAMAGUCHI, Y. (1968). JAERI-Memo 3169 (unpublished). JAERI, Japan.
 WELLS, A. F. (1962). *Structural Inorganic Chemistry*. p. 406. Oxford Univ. Press.
 WILLIS, B. T. M. (1964). *J. Physique*, **25**, 431.
 WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 791

Structure Cristalline et Moléculaire du *p*-Nitrophényl-1 méthyl-3 bromo-4 pyrazole

PAR J. LAPASSET ET J. FALGUEIRETTES

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Chemin des Bruses, 34 Montpellier, France

(Reçu le 15 juin 1971)

1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-bromopyrazole crystallizes in the space group *Pna*2₁ in a unit cell of dimensions $a=12.63$, $b=21.58$, $c=3.88$ Å. The unit cell contains four molecules. 1057 independent intensities were collected on a diffractometer by a θ -scan method with Cu $K\alpha$ radiation. The structure was refined by full-matrix least squares to a conventional R of 0.044. The structural features of this molecule are discussed.

Le *p*-nitrophényl-1 méthyl-3 bromo-4 pyrazole a été synthétisé dans le laboratoire de Monsieur le Professeur Jacquier (Elguero & Jacquier, 1966). Nous avons entrepris l'étude cristallographique de ce composé

pour préciser sa conformation moléculaire et pour pouvoir la comparer à celle du (dinitro-2',4'-phényl)-1 bromo-4 pyrazole (Galigné & Falgueirettes, 1969).

Partie expérimentale

Par évaporation lente d'une solution de *p*-nitrophényl-1 méthyl-3 bromo-4 pyrazole dans l'hexane, nous avons obtenu des cristaux en aiguille très fine, d'un diamètre de l'ordre de 5μ ; la direction d'allongement correspondait au paramètre *c*. Ces aiguilles très fragiles n'étaient pas assez rigides pour donner de bons clichés de rayons X; nous avons alors essayé de changer les conditions de cristallisation pour obtenir des monocristaux de dimensions plus importantes. Nous y sommes arrivés en utilisant la technique suivante: le produit fondu a été introduit par capillarité dans un tube en verre de Lindemann; après solidification, le tube a été monté sur un appareil à fusion de zone construit au laboratoire; nous avons ensuite effectué plusieurs passages à vitesse très lente (1,6 mm à l'heure environ) de la zone fondue le long du tube, et nous avons ainsi obtenu un monocristal de dimensions convenables (diamètre du cristal: 0,18 mm).

Nous avons pu alors entreprendre une étude préliminaire sur chambre de Weissenberg et chambre de précession. Cette étude a permis de connaître le groupe spatial et la valeur des paramètres. Nous avons ensuite mesuré, sur un diffractomètre Enraf-Nonius, les angles de diffraction d'un grand nombre de réflexions. Grâce aux valeurs de ces angles, nous avons pu utiliser un programme d'affinement de paramètres que nous avons écrit en Fortran IV. Les valeurs finales des paramètres sont données ci-après.

Données cristallographiques:

$$\begin{aligned} a &= 12,69 \pm 0,01 \text{ \AA} & V &= 1060 \text{ \AA}^3 \\ b &= 21,58 \pm 0,02 & Z &= 4 \\ c &= 3,88 \pm 0,01 \end{aligned}$$

Coefficient linéaire d'absorption, $\mu_1 = 58,4$

Densité mesurée: $1,78 \pm 0,03 \text{ g.cm}^{-3}$

Densité calculée: $1,79 \text{ g.cm}^{-3}$.

Les extinctions systématiques se produisent pour les réflexions $0kl$ lorsque $k+l=2n+1$ et pour les réflexions $h0l$ lorsque $h=2n+1$.

Les groupes spatiaux présentant ces extinctions sont les groupes $Pna2_1$ et $Pnam$. Le groupe $Pnam$ possède 8 positions générales; comme $Z=4$, tous les atomes de la molécule devraient être soit en position particulière, soit se correspondre par le plan de symétrie *m*; dans les deux cas, il est impossible de faire une hypothèse sans voir apparaître des distances intermoléculaires trop courtes. Par conséquent, seul le groupe $Pna2_1$, doit être conservé.

Le cristal utilisé pour la mesure des intensités avait une forme cylindrique: sa hauteur était de 0,72 mm et son diamètre de 0,186 mm. L'axe du cylindre est dirigé suivant *c*.

Les mesures des intensités ont été faites sur un diffractomètre semi-automatique Enraf-Nonius à la température ambiante, en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Le cristal était entièrement noyé dans le faisceau.

Nous avons mesuré 1057 réflexions non nulles en explorant toutes les réflexions possibles ($\theta < 68^\circ$); nous avons ensuite effectué les corrections de Lorentz-polarisation et d'absorption. Cette dernière correction a été effectuée en utilisant une version d'un programme d'absorption écrit au laboratoire (Escande, 1971) qui permet de calculer le facteur A^* lorsque le cristal est un polyèdre entièrement noyé dans le faisceau de rayons X. Le cristal étant cylindrique, nous l'avons assimilé à un prisme droit ayant pour base un décagone régulier.

Détermination de la structure

Dans le groupe $Pna2_1$, l'origine est fixée sur un axe 2_1 , à une cote arbitraire. Nous l'avons placée à la même hauteur que l'atome de brome. Une projection de Patterson parallèle à *c* a permis de déterminer les deux autres coordonnées de cet atome: $x=0,013$ et $y=0,123$.

Nous avons alors appliqué la méthode de l'atome lourd en effectuant une synthèse de Fourier tridimensionnelle, les valeurs des phases étant celles données par l'atome de brome seul. Cette synthèse a permis de

Tableau 1. Facteurs de structure observés et calculés

HKL	F _o	F _c	A	B	HKL	F _o	F _c	A	B	HKL	F _o	F _c	A	B	HKL	F _o	F _c	A	B
1 0 0	1000	1000	1000	1000	1 0 0	1000	1000	1000	1000	1 0 0	1000	1000	1000	1000	1 0 0	1000	1000	1000	1000
2 0 0	4000	4000	4000	4000	2 0 0	4000	4000	4000	4000	2 0 0	4000	4000	4000	4000	2 0 0	4000	4000	4000	4000
3 0 0	9000	9000	9000	9000	3 0 0	9000	9000	9000	9000	3 0 0	9000	9000	9000	9000	3 0 0	9000	9000	9000	9000
4 0 0	16000	16000	16000	16000	4 0 0	16000	16000	16000	16000	4 0 0	16000	16000	16000	16000	4 0 0	16000	16000	16000	16000
5 0 0	25000	25000	25000	25000	5 0 0	25000	25000	25000	25000	5 0 0	25000	25000	25000	25000	5 0 0	25000	25000	25000	25000
6 0 0	36000	36000	36000	36000	6 0 0	36000	36000	36000	36000	6 0 0	36000	36000	36000	36000	6 0 0	36000	36000	36000	36000
7 0 0	49000	49000	49000	49000	7 0 0	49000	49000	49000	49000	7 0 0	49000	49000	49000	49000	7 0 0	49000	49000	49000	49000
8 0 0	64000	64000	64000	64000	8 0 0	64000	64000	64000	64000	8 0 0	64000	64000	64000	64000	8 0 0	64000	64000	64000	64000
9 0 0	81000	81000	81000	81000	9 0 0	81000	81000	81000	81000	9 0 0	81000	81000	81000	81000	9 0 0	81000	81000	81000	81000
10 0 0	100000	100000	100000	100000	10 0 0	100000	100000	100000	100000	10 0 0	100000	100000	100000	100000	10 0 0	100000	100000	100000	100000
11 0 0	121000	121000	121000	121000	11 0 0	121000	121000	121000	121000	11 0 0	121000	121000	121000	121000	11 0 0	121000	121000	121000	121000
12 0 0	144000	144000	144000	144000	12 0 0	144000	144000	144000	144000	12 0 0	144000	144000	144000	144000	12 0 0	144000	144000	144000	144000
13 0 0	169000	169000	169000	169000	13 0 0	169000	169000	169000	169000	13 0 0	169000	169000	169000	169000	13 0 0	169000	169000	169000	169000
14 0 0	196000	196000	196000	196000	14 0 0	196000	196000	196000	196000	14 0 0	196000	196000	196000	196000	14 0 0	196000	196000	196000	196000
15 0 0	225000	225000	225000	225000	15 0 0	225000	225000	225000	225000	15 0 0	225000	225000	225000	225000	15 0 0	225000	225000	225000	225000
16 0 0	256000	256000	256000	256000	16 0 0	256000	256000	256000	256000	16 0 0	256000	256000	256000	256000	16 0 0	256000	256000	256000	256000
17 0 0	289000	289000	289000	289000	17 0 0	289000	289000	289000	289000	17 0 0	289000	289000	289000	289000	17 0 0	289000	289000	289000	289000
18 0 0	324000	324000	324000	324000	18 0 0	324000	324000	324000	324000	18 0 0	324000	324000	324000	324000	18 0 0	324000	324000	324000	324000
19 0 0	361000	361000	361000	361000	19 0 0	361000	361000	361000	361000	19 0 0	361000	361000	361000	361000	19 0 0	361000	361000	361000	361000
20 0 0	400000	400000	400000	400000	20 0 0	400000	400000	400000	400000	20 0 0	400000	400000	400000	400000	20 0 0	400000	400000	400000	400000
21 0 0	441000	441000	441000	441000	21 0 0	441000	441000	441000	441000	21 0 0	441000	441000	441000	441000	21 0 0	441000	441000	441000	441000
22 0 0	484000	484000	484000	484000	22 0 0	484000	484000	484000	484000	22 0 0	484000	484000	484000	484000	22 0 0	484000	484000	484000	484000
23 0 0	529000	529000	529000	529000	23 0 0	529000	529000	529000	529000	23 0 0	529000	529000	529000	529000	23 0 0	529000	529000	529000	529000
24 0 0	576000	576000	576000	576000	24 0 0	576000	576000	576000	576000	24 0 0	576000	576000	576000	576000	24 0 0	576000	576000	576000	576000
25 0 0	625000	625000	625000	625000	25 0 0	625000	625000	625000	625000	25 0 0	625000	625000	625000	625000	25 0 0	625000	625000	625000	625000
26 0 0	676000	676000	676000	676000	26 0 0	676000	676000	676000	676000	26 0 0	676000	676000	676000	676000	26 0 0	676000	676000	676000	676000
27 0 0	729000	729000	729000	729000	27 0 0	729000	729000	729000	729000	27 0 0	729000	729000	729000	729000	27 0 0	729000	729000	729000	729000
28 0 0	784000	784000	784000	784000	28 0 0	784000	784000	784000	784000	28 0 0	784000	784000	784000	784000	28 0 0	784000	784000	784000	784000
29 0 0	841000	841000	841000	841000	29 0 0	841000	841000	841000	841000	29 0 0	841000	841000	841000	841000	29 0 0	841000	841000	841000	841000
30 0 0	900000	900000	900000	900000	30 0 0	900000	900000	900000	900000	30 0 0	900000	900000	900000	900000	30 0 0	900000	900000	900000	900000
31 0 0	961000	961000	961000	961000	31 0 0	961000	961000	961000	961000	31 0 0	961000	961000	961000	961000	31 0 0	961000	961000	961000	961000
32 0 0	1024000	1024000	1024000	1024000	32 0 0	1024000	1024000	1024000	1024000	32 0 0	1024000	1024000	1024000	1024000	32 0 0	1024000	1024000	1024000	1024000
33 0 0	1089000	1089000	1089000	1089000	33 0 0	1089000	1089000	1089000	1089000	33 0 0	1089000	1089000	1089000	1089000	33 0 0	1089000	1089000	1089000	1089000
34 0 0	1156000	1156000	1156000	1156000	34 0 0	1156000	1156000	1156000	1156000	34 0 0	1156000	1156000	1156000	1156000	34 0 0	1156000	1156000	1156000	1156000
35 0 0	1225000	1225000	1225000	1225000	35 0 0	1225000	1225000	1225000	1225000	35 0 0	1225000	1225000	1225000	1225000	35 0 0	1225000	1225000	1225000	1225000
36 0 0	1296000	1296000	1296000	1296000	36 0 0	1296000	1296000	1296000	1296000	36 0 0	1296000	1296000	1296000	1296000	36 0 0	1296000	1296000	1296000	1296000
37 0 0	1369000	1369000	1369000	1369000	37 0 0	1369000	1369000	1369000	1369000	37 0 0	1369000	1369000	1369000	1369000	37 0 0	1369000	1369000	1369000	1369000
38 0 0	1444000	1444000	1444000	1444000	38 0 0	1444000	1444000	1444000	1444000	38 0 0	1444000	1444000	1444000	1444000	38 0 0	1444000	1444000	1444000	1444000
39 0 0	1521000	1521000	1521000	1521000	39 0 0	1521000	1521000	1521000	1521000	39 0 0	1521000	1521000	1521000	1521000	39 0 0	1521000	1521000	1521000	1521000
40 0 0	1600000	1600000	1600000	1600000	40 0 0	1600000	1600000	1600000	1600000	40 0 0	1600000	1600000	1600000	1600000	40 0 0	1600000	1600000	1600000	1600000
41 0 0	1681000	1681000	1681000	1681000	41 0 0	1681000	1681000	1681000	1681000	41 0 0	1681000	1681000	1681000	1681000	41 0 0	1681000	1681000	1681000	1681000
42 0 0	1764000	1764000	1764000	1764000	42 0 0	1764000	1764000	1764000	1764000	42 0 0	1764000	1764000	1764000	1764000	42 0 0	1764000	1764000	1764000	1764000
43 0 0	1849000	1849000	1849000	1849000	43 0 0	1849000	1849000	1849000	1849000	43 0 0	1849000	1849000	1849000	1849000	43 0 0	1849000	1849000	1849000	1849000
44 0 0	1936000	1936000	1936000	1936000	44 0 0	1936000	1936000	1936000	1936000	44 0 0	1936000	1936000	1936000	1936000	44 0 0	1936000	1936000	1936000	1936000
45 0 0	2025000	2025000	2025000	2025000	45 0 0	2025000	2025000	2025000	2025000	45 0 0	2025000	2025000	2025000	2025000	45 0 0	2025000	2025000	2025000	2025000
46 0 0	2116000	2116000	2116000	2116000	46 0 0	2116000	2116000	2116000	2116000	46 0 0	2116000	2116000	2116000	2116000	46 0 0	2116000			

Tableau 2 (suite)

Tous les paramètres de position sont multipliés par 10⁴.

	x	y	z	B
H(17)	2079	-406	-1191	4,4
H(18)	864	-172	470	4,4
H(19)	1249	62	-3668	4,4
H(20)	2276	1946	3217	3,2
H(21)	4675	333	4571	3,4
H(22)	6401	606	7046	3,3
H(23)	5685	2517	5824	3,0
H(24)	3986	2244	3180	3,2

Description de la structure

Les distances interatomiques et les angles de valence sont donnés sur la Fig. 1. La Fig. 2 donne la projection de la structure sur le plan xOy .

Précision des résultats

Sur la position de l'atome de brome, l'écart type $\sigma(r)$ est de 0,001 Å; pour tous les autres atomes (sauf les hydrogènes) il est inférieur ou égal à 0,016 Å. En admettant que les atomes sont indépendants, nous obtenons un écart type maximum de 0,02 Å pour les distances de liaison interatomique ne faisant pas intervenir le brome et de 0,017 Å pour les distances dans lesquelles ce dernier atome est impliqué. Les écarts types maximum sur les angles de valence sont de 1°. Pour chaque atome, nous avons calculé les valeurs des écarts quadratiques moyens suivant les trois axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique; les résultats figurent dans le Tableau 3.

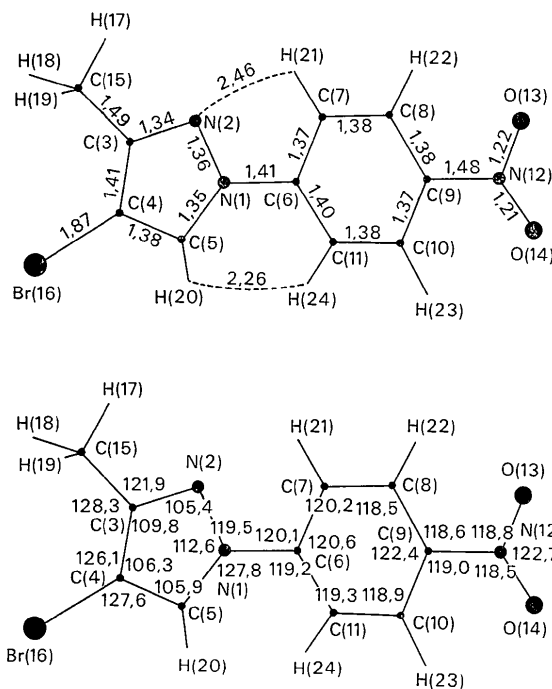


Fig. 1. Distances interatomiques et angles de valence. Les distances sont exprimées en Å, les angles en degrés décimaux.

Tableau 3. Mouvements d'agitation thermique et orientation des ellipsoïdes d'agitation thermique

L'espace est rapporté à un trièdre orthonormé Ox, Oy, Oz dont les axes sont dirigés suivant a, b, c respectivement; le Tableau donne pour chaque atome, l'écart quadratique moyen $\sqrt{u^2}$ suivant les trois axes principaux de l'ellipsoïde et les cosinus directeurs de ces axes.

	$\sqrt{u^2}$	O_x	O_y	O_z
N(1)	0,160	0,697	0,675	0,243
	0,185	0,697	-0,717	-0,009
	0,228	0,168	0,176	-0,970
N(2)	0,176	0,674	0,706	0,219
	0,204	0,738	-0,627	-0,250
	0,233	0,039	-0,330	0,943
C(3)	0,190	0,794	0,453	-0,406
	0,221	0,576	-0,773	0,265
	0,197	0,194	0,445	0,874
C(4)	0,179	0,724	0,412	0,553
	0,229	0,600	-0,771	-0,212
	0,199	0,340	0,485	-0,806
C(5)	0,173	0,938	0,101	0,332
	0,193	0,128	-0,990	-0,061
	0,229	0,322	0,100	-0,941
C(6)	0,162	0,977	0,197	-0,082
	0,190	0,134	-0,866	-0,481
	0,206	0,166	-0,459	0,873
C(7)	0,195	0,990	0,092	0,111
	0,176	0,107	-0,984	-0,140
	0,244	0,096	0,150	-0,984
C(8)	0,179	0,689	-0,685	0,236
	0,208	0,705	0,709	-0,002
	0,227	0,166	-0,168	-0,972
C(9)	0,170	0,905	0,057	0,422
	0,220	0,097	-0,993	-0,072
	0,197	0,415	0,106	-0,904
C(10)	0,174	0,968	-0,002	0,250
	0,190	0,045	0,986	-0,161
	0,222	0,247	-0,167	-0,955
C(11)	0,174	0,821	-0,571	0,010
	0,193	0,565	0,813	0,141
	0,237	0,089	0,110	-0,990
N(12)	0,160	0,952	0,221	0,214
	0,235	0,101	-0,881	0,462
	0,253	0,290	-0,418	-0,861
O(13)	0,167	0,877	-0,300	0,376
	0,260	0,371	0,919	-0,132
	0,385	0,306	-0,255	-0,917
O(14)	0,249	0,523	-0,790	0,321
	0,190	0,764	0,601	0,234
	0,358	0,378	-0,122	-0,918
C(15)	0,182	0,730	0,586	0,352
	0,271	0,278	-0,725	0,630
	0,248	0,624	-0,362	-0,693
Br(16)	0,172	0,905	-0,011	0,425
	0,244	0,192	0,902	-0,386
	0,261	0,379	-0,431	-0,819

Géométrie de la molécule

La molécule est constituée de trois parties relativement planes et rigides. La première partie comprend le cycle pyrazole et ses deux substituants: carbone du groupement méthyl et brome. Un calcul de plans moyens qui figure dans le Tableau 4 permet de voir que tous ces atomes sont situés dans un plan très bien défini (plan No. 1) puisque l'écart maximum enregistré est égal à 0,005 Å [atome C(5)].

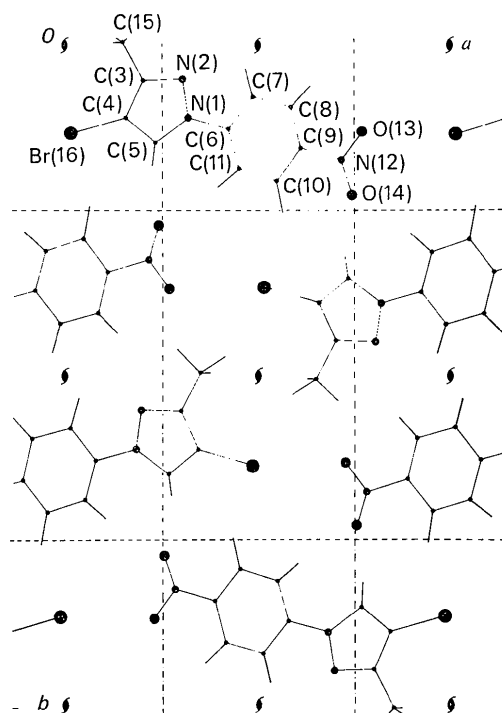


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan xOy .

La deuxième partie est formée par le noyau phényle de planéité moins parfaite que le pyrazole. Les écarts les plus importants au plan moyen (plan No. 2 du Tableau 4) sont ceux des atomes C(6) (0,02 Å) et C(11) (0,02 Å). La valeur de l'angle dièdre formé par les plans du phényle et du pyrazole est $\alpha = 19,6^\circ$.

La troisième partie comprend seulement quatre atomes: le groupement nitro et le carbone C(9) du phényle auquel il est lié. Ces quatre atomes sont situés dans un même plan, l'écart maximum au plan moyen (plan No. 3 du Tableau 4) est seulement de 0,0008 Å [atome C(12)]. L'angle dièdre β entre les plans No. 2 du phényle et No. 3 du groupement nitro est de $7,3^\circ$; l'angle dièdre γ entre les plans No. 1 du pyrazole et No. 3 du groupement nitro est de $26,9^\circ$, ou constante que $\alpha = \beta + \gamma$: les trois plans 1, 2 et 3 sont donc disposés en hélice le long de la direction définie par N(1)–N(12).

Notons que la distance entre les atomes d'hydrogène H(20) et H(24) liés respectivement à C(5) du pyrazole et à C(11) du phényle est de 2,26 Å, donc légèrement inférieure à celle correspondant à des contacts de van der Waals; ceci montre que les atomes H(20) et H(24) ne sont certainement pas exactement à l'endroit où nous les avons fixés. Il existe donc une certaine tension tendant à amener les cycles pyrazole et phényle dans le même plan, les contacts entre H(20) et H(24) empêchant la coplanéité.

La valeur $\alpha = 19,6^\circ$ est à rapprocher de celle de $22,2^\circ$ trouvée par Galigné & Falgueirettes (1969) (angle dièdre entre le pyrazole et le phényle dans le (dinitro-2',4'-phényl)-1 bromo-4 pyrazole).

La distance C(4)–C(5) (1,38 Å) est proche d'une double liaison mais est néanmoins plus importante que la distance analogue trouvée par Galigné & Falgueirettes (1969) qui était seulement de 1,33 Å. Les autres liaisons du noyau pyrazole ont également des longueurs intermédiaires entre celles des simples, et des doubles liaisons; le cycle pyrazole est trouvé ici plus symétrique

Tableau 4. Plans moyens importants

L'espace est rapporté à trois axes orthonormés Ox , Oy , Oz , dirigés suivant a , b , c ; les distances sont exprimées en Å.

Plan moyen 1 du pyrazole défini par N(1), N(2), C(3), C(4), C(5)								
Equation du plan: $0,279x + 0,293y - 0,915z = 0,908$								
Atome	N(1)	N(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(15)	Br(16)
Distance au plan	-0,0005	0,003	-0,0007	0,004	-0,004	-0,012	-0,003	0,0005
Plan moyen 2 du phényle défini par C(6), C(7), C(8), C(9), C(10), C(11)								
Equation du plan: $0,389x - 0,029y - 0,921z = 0,62$								
Atome	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	C(1)	N(12)
Distance au plan	-0,020	0,010	0,0001	0,001	-0,011	0,021	-0,038	-0,024
Plan moyen 3 du nitro défini par C(9), N(12), O(13), O(14)								
Equation du plan: $0,428x - 0,147y - 0,892z = 0,590$								
Atome	C(9)	N(12)	O(13)	O(14)				
Distance au plan	-0,0002	0,0008	-0,0003	-0,0003				

Angle dièdre du plan No. 1 avec le plan No. 2: $19,6^\circ$

Angle dièdre du plan No. 2 avec le plan No. 3: $7,3^\circ$

Angle dièdre du plan No. 1 avec le plan No. 3: $26,9^\circ$

que dans la molécule du (dinitro-2',4'-phényl)-1 bromo-4 pyrazole et que dans celle du dérivé chloré correspondant (Galigné & Falgueirettes, 1970). La distance C(4)–Br(1,87 Å) est semblable à la longueur (1,86 Å) trouvée pour le bromo-phényl. Par contre, la longueur C(3)–C(15) (1,49 Å) est nettement plus courte que celles données comme distances méthyl-phényl (1,52 Å dans le toluène) (*Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, 1965). L'angle C(15)–C(3)–C(4) a une valeur supérieure de 4,4° à celle de l'angle C(15)–C(3)–N(2). Cette déformation des angles de valence autour de C(3) est certainement due à l'encombrement important du Br(16).

Dans le cycle benzénique, les distances C–C ont des valeurs normales. Par contre, l'étude des angles de valence montre une déformation significative du cycle en C(8), C(9) et C(10): l'angle de valence C(8)–C(9)–C(10) est supérieur de 2,4° à la valeur théorique de 120° tandis que les angles C(7)–C(8)–C(9) et C(9)–C(10)–C(11) ont des valeurs inférieures de 1,2° à cette valeur théorique. Cette déformation symétrique est due à la présence du groupement nitro.

Empilement des molécules

La Fig. 2 donne la projection de la structure sur le plan *xOy*. Les distances les plus courtes entre molécules voisines sont données dans le Tableau 5.

Remarquons tout d'abord la faible valeur du paramètre *c* (3,88 Å) qui correspond au double du rayon de van der Waals du brome; les atomes lourds des molécules se déduisant les unes des autres par la translation *c* sont donc en contact et forment des chaînes parallèles à *c*. D'autre part, comme les axes moyens des molécules sont inclinés de 20,5° sur le plan *xOy*, les distances entre axes moyens de deux molécules se déduisant l'une de l'autre par la translation *c* sont encore plus faibles, de l'ordre de 3,58 Å. On peut donc dire que verticalement, c'est-à-dire dans la direction de *c*, les molécules forment des piles compactes, les axes des molécules étant inclinés de 69,5° sur *c*.

D'autre part, à cause de cette inclinaison, la différence de cote entre les atomes extrêmes Br(16) et O(13) est de 0,92 *c*. Comme l'axe moyen est presque parallèle à *yOz*, si nous considérons deux molécules voisines, l'une se déduisant de l'autre par la translation *a* + *c*, le brome qui est à l'extrémité de la première se trouvera en regard du groupement nitro de l'autre; la distance entre brome et oxygène O(13) est alors anormalement courte, soit 3,14 Å.

Tableau 5. Distances intermoléculaires les plus courtes

Le premier atome est toujours pris dans le motif de base; les positions équivalentes utilisées sont définies par:

i	– <i>x</i> ,	– <i>y</i> ,	$\frac{1}{2} + z$	iv	1 – <i>x</i> ,	– <i>y</i> ,	$\frac{1}{2} + z$
ii	$\frac{1}{2} + x$,	$\frac{1}{2} - y$,	<i>z</i>	v	$\frac{1}{2} + x$,	$\frac{1}{2} - y$,	<i>z</i> + 1
iii	<i>x</i> ,	<i>y</i> ,	<i>z</i> + 1	vi	1 – <i>x</i> ,	– <i>y</i> ,	$\frac{3}{2} + z$
				vii	1 + <i>x</i> ,	<i>y</i> ,	1 + <i>z</i>

Les distances sont exprimées en Å

N(2)—H(19 ⁱⁱⁱ)	3,13	O(13)—H(17 ^{vi})	2,7
H(21)—N(1 ⁱⁱⁱ)	3,4	O(13)—H(19 ^{vi})	3,4
C(3)—H(19 ⁱⁱⁱ)	2,7	O(14)—H(20 ⁱⁱ)	2,5
H(22)—C(3 ^{iv})	3,22	O(14)—H(24 ⁱⁱ)	2,9
C(4)—H(19 ⁱⁱⁱ)	3,1	C(15)—H(19 ⁱⁱⁱ)	2,9
O(14)—C(5 ⁱⁱ)	3,4	H(18)—C(15 ⁱⁱⁱ)	3,4
H(23)—C(5 ⁱⁱ)	3,3	H(18)—C(15 ⁱ)	3,3
O(14)—C(5 ^v)	3,2	H(22)—C(15 ^{iv})	3,2
C(7)—H(21 ^{iv})	3,1	H(18)—Br(16 ⁱ)	3,3
H(21)—C(7 ^{iv})	3,3	H(23)—Br(16 ⁱⁱ)	3,4
C(8)—H(17 ^{iv})	3,0	H(23)—Br(16 ^v)	3,0
C(8)—H(21 ^{iv})	3,2	H(17)—H(19 ⁱⁱⁱ)	3,3
C(10)—H(20 ⁱⁱ)	3,3	H(22)—H(17 ^{iv})	2,3
O(14)—C(11 ⁱⁱ)	3,5	H(18)—H(19 ⁱⁱⁱ)	2,4
N(12)—H(20 ^v)	3,5	H(18)—H(18 ⁱ)	3,0
N(12)—H(17 ^{iv})	3,4	H(18)—H(19 ⁱ)	2,7
O(13)—C(15 ^{vi})	3,5	O(13)—Br(16 ^{vii})	3,1

Autour de l'axe 2₁ les piles de molécules s'imbriquent et les distances entre les atomes en regard, soit brome et groupement méthyl, correspondent à des contacts de van der Waals.

Nous remercions M. le Professeur Jacquier et M. Elguero de nous avoir proposé le sujet de cette étude et pour l'intérêt qu'ils ont apporté aux résultats que nous avons obtenus.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS, A Fortran Crystallographic Least Squares Program*. ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- ELGUERO, J. & JAQUIER, R. (1966). *Bull. Soc. chim. Fr.* p. 2832.
- ESCANDE, A. (1971). Thèse spécialité, Montpellier.
- GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1969). *Acta Cryst.* B25, 1637.
- GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1970). *Acta Cryst.* B26, 380.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 1737.
- Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions* (1965). Edited by L. E. SUTTON. London: The Chemical Society.