

## Structure Cristalline et Moléculaire de l'Acétyl-1 Bromo-4 Pyrazole

PAR J. LAPASSET, A. ESCANDE ET J. FALGUEIRETTES

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34-Montpellier, France

(Reçu le 23 mai 1972)

1-Acetyl-4-bromopyrazole crystallizes in the space group  $P2_1/c$  and the unit-cell parameters are:  $a=7.73$ ,  $b=17.57$ ,  $c=7.24$  Å and  $\beta=135.6^\circ$ . 1063 independent intensities were collected on a diffractometer by a  $\theta$ -scan method with Cu  $K\alpha$  radiation. The structure was refined by full-matrix least-squares methods to a conventional  $R$  of 0.067.

### Introduction

L'acétyl-1 bromo-4 pyrazole a été synthétisé dans le laboratoire de Monsieur le Professeur Jacquier (Pappalardo, 1971). Nous avons entrepris cette étude, d'une part, pour connaître les variations de conformation du cycle pyrazole lorsqu'on modifie les substituants qui lui sont liés, et, d'autre part, pour vérifier la position du plan défini par le groupement acétyle par rapport au cycle pyrazole.

### Partie expérimentale

L'acétyl-1 bromo-4 pyrazole se détruit rapidement dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau. Par évaporation lente d'une solution d'acétyl-1 bromo-4 pyrazole dans l'hexane, sous atmosphère anhydre, nous avons obtenu des cristaux en forme de plaquette allongée; le cristal utilisé pour nos mesures a été enfermé dans un capillaire de Lindemann scellé afin d'assurer sa conservation.

Nous avons effectué une étude préliminaire sur chambre de précession et chambre de Weissenberg qui nous a donné le groupe de symétrie  $P2_1/c$  (d'après les extinctions systématiques), ainsi que la valeur approximative des paramètres  $b$  et  $c$ . Dans le groupe  $P2_1/c$ , le paramètre  $a$  peut être fixé de plusieurs façons; nous l'avons choisi tel que sa direction soit la plus rapprochée de celle de l'axe d'allongement du cristal; cette direction était également celle du tube de Lindemann; nous avons pu ainsi, après réglage, diriger le paramètre  $a$  suivant l'axe de la tête goniométrique.

Cette étude préliminaire a été terminée sur le diffractomètre manuel Enraf-Nonius du laboratoire par la mesure des angles de diffraction de 32 réflexions.

A partir de ces valeurs, nous avons obtenu celles, plus précises, des paramètres à l'aide d'un calcul de moindres carrés.

Données cristallographiques:

$$\begin{array}{ll} a = 7,727 \pm 0,005 \text{ \AA} & \\ b = 17,57 \pm 0,01 & V = 661,9 \text{ \AA}^3 \\ c = 7,230 \pm 0,005 & Z = 4 \\ \beta = 137,6 \pm 0,1^\circ & \end{array}$$

Coefficient linéaire d'absorption  $\mu_l = 87 \text{ cm}^{-1}$

Groupe spatial:  $P2_1/c$

Densité mesurée:  $1,92 \pm 0,03$

Densité calculée: 1,90

Comme nous l'avons déjà indiqué, le cristal utilisé pour la mesure des intensités avait une forme de plaquette allongée. L'épaisseur de cette plaquette était de 0,085 mm; son plan correspondait à la face  $\{010\}$ ; elle était limitée latéralement par les faces  $\{\bar{3}05\}$  et  $\{30\bar{5}\}$  distantes de 0,3 mm. Sa longueur totale valait 0,80 mm; les faces limitant les deux extrémités avaient pour notation  $\{100\}$  et  $\{\bar{1}01\}$  d'une part et  $\{\bar{1}00\}$  et  $\{10\bar{1}\}$  d'autre part.

Les mesures ont été faites à la température ambiante sur le diffractomètre Enraf-Nonius du laboratoire, en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre filtré par du nickel. Le cristal était entièrement noyé dans le faisceau de rayons X. Au total, 1063 réflexions ont été mesurées; nous avons ensuite effectué les corrections de Lorentz et de polarisation. La correction d'absorption a été faite en utilisant un programme 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.

### Détermination de la structure

Un calcul tridimensionnel de la fonction de Patterson a permis de trouver la position de l'atome de brome à  $x=0,391$ ,  $y=0,046$  et  $z=0,173$ .

Nous avons ensuite effectué une synthèse de Fourier, les phases attribuées aux facteurs de structure étant celles données par l'atome de brome seul. Cette synthèse qui a permis de déterminer les positions des autres atomes, excepté celles des atomes d'hydrogène, n'était pas assez précise pour pouvoir distinguer dans le groupement acétyle, l'oxygène du carbone.

Nous avons alors donné le poids du carbone aux deux pics correspondant à C(8) et O(7) de l'acétyle. L'hypothèse ainsi obtenue a donné  $R=0,24$ , avec  $R = \frac{\sum |K F_o - |F_c||}{\sum K F_o}$ . Nous avons calculé ensuite une nouvelle synthèse de Fourier, qui, beaucoup plus précise que la précédente, a permis de distinguer le car-



Tableau 1 (suite)

HKL	Fo	Fc	A	B	HKL	Fo	Fc	A	B	HKL	Fo	Fc	A	B	HKL	Fo	Fc	A	B	
-10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

zole et le brome qui lui est lié; la deuxième le groupe-  
ment acétyle. Bien que ces deux parties puissent tour-  
ner l'une par rapport à l'autre autour de la liaison

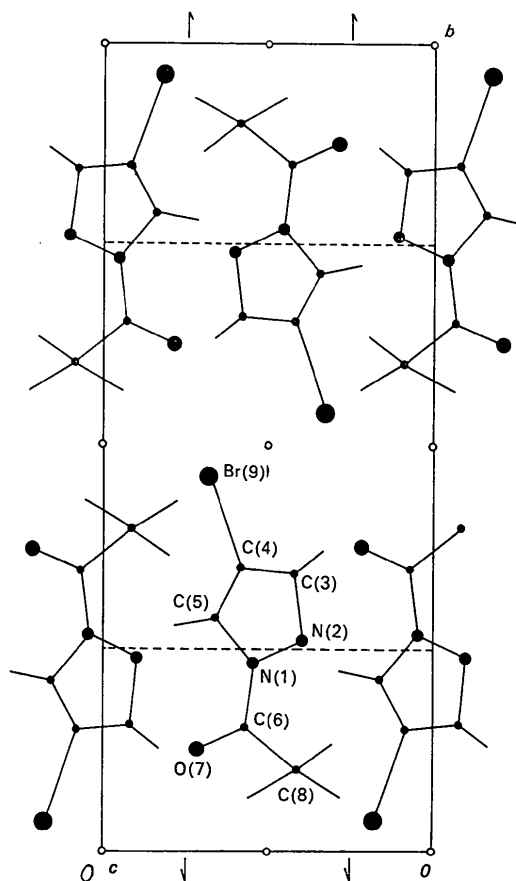


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan (b, c), parallèlement à a.

**Géométrie de la molécule**

La molécule est constituée de deux parties planes et peu déformables; la première comprend le cycle pyra-

Tableau 2. Paramètres de position et d'agitation thermique de l'acetyl-1 bromo-4 pyrazole

Les écarts-type portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses; le facteur d'agitation thermique *T* est égal à :

$$\exp [-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$$

sauf pour les atomes d'hydrogène pour lesquels l'agitation thermique est prise isotrope:  $T = \exp(-BS^2)$ .

	x	y	z	10 <sup>4</sup> β <sub>11</sub>	10 <sup>4</sup> β <sub>22</sub>	10 <sup>4</sup> β <sub>33</sub>	10 <sup>4</sup> β <sub>12</sub>	10 <sup>4</sup> β <sub>13</sub>	10 <sup>4</sup> β <sub>23</sub>
N(1)	0,2068 (9)	0,2325 (3)	0,5443 (10)	261 (18)	23 (2)	323 (21)	0 (4)	212 (18)	-2 (5)
N(2)	-0,0297 (10)	0,2611 (3)	0,3958 (11)	264 (20)	32 (2)	392 (25)	8 (5)	225 (20)	8 (6)
C(3)	0,0025 (13)	0,3352 (4)	0,4214 (14)	329 (26)	28 (2)	448 (31)	12 (6)	285 (26)	13 (7)
C(4)	0,2561 (12)	0,3550 (3)	0,5819 (13)	330 (25)	21 (2)	375 (27)	-3 (5)	276 (23)	4 (6)
C(5)	0,3868 (11)	0,2880 (4)	0,6600 (12)	256 (22)	22 (2)	308 (25)	0 (5)	187 (21)	1 (5)
C(6)	0,2478 (12)	0,1529 (4)	0,5678 (12)	312 (25)	23 (2)	327 (25)	2 (6)	242 (23)	1 (6)
C(7)	0,4646 (11)	0,1302 (3)	0,7128 (11)	357 (21)	26 (2)	562 (26)	10 (5)	313 (21)	15 (5)
C(8)	0,0209 (15)	0,1027 (4)	0,4142 (15)	398 (30)	30 (2)	463 (33)	-22 (7)	313 (29)	-5 (7)
Br(9)	0,3899 (1)	0,45369 (4)	0,6739 (2)	439 (5)	20,9 (0,3)	542 (5)	-6,5 (0,6)	350 (4)	-5,8 (0,7)

	x	y	z	B
H(10)	0,5857	0,2811	0,7843	3,1
H(11)	-0,1477	0,3743	0,3303	3,8
H(12)	-0,1478	0,1357	0,3017	4,3
H(13)	-0,0029	0,0689	0,2751	4,3
H(14)	0,0509	0,0680	0,5559	4,3

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

L'espace est rapporté à un trièdre orthonormé  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$  direct dont les axes sont définis de la façon suivante:  $Oz$  est dirigé suivant  $c$  et  $Oy$  est dans le plan  $(c,b)$ ; le Tableau donne pour chaque atome l'écart quadratique moyen  $(\bar{u}^2)^{1/2}$  suivant les trois axes principaux de l'ellipsoïde et les cosinus directeurs de ces axes.

	$(\bar{u}^2)^{1/2}$	Cosinus directeurs suivant		
		$Ox$	$Oy$	$Oz$
N(1)	0,190	0,833	0,552	-0,022
	0,187	0,513	-0,788	-0,341
	0,202	0,206	-0,273	0,940
N(2)	0,187	0,957	-0,242	-0,160
	0,224	0,168	0,912	-0,374
	0,233	0,237	0,331	0,913
C(3)	0,215	0,528	0,629	-0,571
	0,197	0,702	-0,710	-0,123
	0,240	0,478	0,336	0,812
C(4)	0,216	0,939	0,000	0,344
	0,173	0,169	0,871	-0,461
	0,199	0,300	-0,491	-0,818
C(5)	0,185	0,784	-0,581	0,219
	0,187	0,566	0,814	0,131
	0,216	0,254	-0,021	-0,967
C(6)	0,208	0,981	0,145	-0,128
	0,187	0,083	-0,914	-0,397
	0,192	0,174	-0,379	0,909
O(7)	0,222	0,899	0,352	-0,258
	0,198	0,378	-0,924	0,053
	0,281	0,220	0,145	0,965
C(8)	0,256	0,561	-0,581	-0,590
	0,196	0,493	0,807	-0,326
	0,237	0,665	-0,108	0,739
Br(9)	0,247	0,991	-0,105	-0,077
	0,180	0,106	0,994	0,009
	0,264	0,076	-0,017	0,997

N(1)-C(6) qui les relie, nous les avons trouvées situées approximativement dans le même plan, avec l'oxygène O(7) du côté opposé à N(2) par rapport à la liaison N(1)-C(6). Un calcul de plan moyen, dont les résultats figurent dans le Tableau 4, montre que la planéité de la molécule n'est pas parfaite, l'écart le plus important au plan moyen étant de 0,039 Å [oxygène O(7)]; en fait, il subsiste un angle faible mais non nul entre les plans du pyrazole et de l'acétyle (3,3°).

Ces résultats confirment ceux obtenus par Pappalardo (1971) qui, à partir d'une étude en r.m.n., avait montré que la molécule adopte une configuration  $E$  [oxygène et azote N(2) de part et d'autre du plan passant par N(1) et C(6) et perpendiculaire au plan de la molécule]. Des calculs théoriques (méthode E.H.T.) effectués par Sauvâtre & Teyssyre (1972) à partir de la géométrie de la présente publication donnent le minimum d'énergie pour la configuration  $E$ .

La géométrie du cycle pyrazole et du brome qui lui est lié est pratiquement identique à celle trouvée le  $p$ -nitrophényl-1 bromo-4 pyrazole (Lapasset & Falgueirettes, 1972). Par contre, il existe quelques différences avec le pyrazole du (dinitro-2',4'-phényl)-1 bromo-4 pyrazole. (Galigné & Falgueirettes, 1969). Notons principalement, dans notre cas, une symétrie plus élevée de ce cycle, et une longueur de liaison C(4)-C(5) de 1,37 Å, plus importante que celle de la liaison correspondante dans le (dinitro-2', 4'-phényl)-1 bromo-4 pyrazole (1,33 Å).

Les différences sont beaucoup plus importantes si on considère les pyrazoles NH (Ehrlich, 1960; Berthou, Elguero & Rérat, 1970; Reimlinger, King & Peiren, 1970; Krebs, Larsen, Lehmann, Sotofté & Rasmussen, 1970) qui, en l'absence d'un groupement attracteur fixé sur l'atome d'azote N(1), sont pratiquement symétriques.

Si on compare la géométrie du groupement acétyle-azote N(1) à celle des amides, on constate que la distance de liaison N(1)-C(6) obtenue ici est nettement plus longue que dans les amides (1,42 Å contre 1,33 Å en moyenne). Par contre, la longueur de la liaison C(6)-O(7) a une valeur (1,21 Å) qui est légèrement inférieure aux valeurs trouvées dans les amides (1,28 Å pour l'acétamide) (Senti & Harker, 1940). Ces résultats sont à rapprocher de ceux déduits de l'étude infrarouge des azolides (Thompson & Popplewell, 1960; Gross & Rush, 1968).

#### Organisation de la structure

Les distances les plus courtes entre molécules voisines sont données dans le Tableau 5.

Tableau 4. *Plans moyens importants*

Le tableau donne pour chaque groupe d'atomes définissant un plan la distance en Å de chacun d'eux au plan moyen.

Plan moyen 1 de la molécule complète									
Atome	N(1)	N(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	O(7)	C(8)	Br(9)
Distance	0,007	-0,017	-0,026	0,008	0,031	0,001	-0,039	-0,031	0,003
Plan moyen 2 du pyrazole et du brome									
Atome	N(1)	N(2)	C(3)	C(4)	C(5)	Br(9)			
Distance	-0,006	0,002	-0,001	0,005	0,004	-0,003			
Plan moyen 3 de l'acetyl									
Atomes	C(6)	O(7)	C(8)						

Angle dièdre du plan 1 avec le plan 2: 1,3°  
 Angle dièdre du plan 1 avec le plan 3: 1,9°  
 Angle dièdre du plan 2 avec le plan 3: 3,2°

Tableau 5. Distances intermoléculaires les plus courtes

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

I : $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$	V : $-x, -y, 1-z$
II : $x-1, y, z-1$	VI : $1-x, 1-y, 1-z$
III : $x-1, \frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$	VII : $-x, 1-y, 1-z$
IV : $1-x, y, 1-z$	VIII : $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$

N(1)—C(5, I)	3,57 Å	C(8)—H(10, III)	3,42 Å
N(1)—N(1, I)	3,67	Br(9)—O(7, I)	3,79
N(2)—N(1, I)	3,56	Br(9)—H(13, I)	3,63
N(2)—N(2, I)	3,64	Br(9)—H(11, VIII)	3,54
N(2)—H(10, II)	3,02	Br(9)—O(7, VIII)	3,19
N(2)—C(5, III)	3,56	Br(9)—Br(9, IV)	3,99
N(2)—O(7, III)	3,61	Br(9)—Br(9, VI)	4,26
N(2)—H(10, III)	2,55	H(11)—C(6, III)	3,55
C(3)—N(1, I)	3,70	H(11)—O(7, III)	2,44
C(3)—C(6, I)	3,52	H(11)—C(8, I)	3,40
C(3)—C(8, I)	2,63	H(11)—H(10, II)	3,24
C(3)—H(13, I)	3,09	H(11)—H(12, I)	3,41
C(3)—H(10, II)	3,26	H(12)—C(5, III)	3,22
C(3)—O(7, III)	3,27	H(12)—O(7, II)	2,88
C(3)—H(10, III)	3,29	H(12)—H(10, III)	2,45
C(4)—C(6, I)	3,56	H(12)—Br(9, III)	3,35
C(4)—O(7, I)	3,55	H(13)—O(7, II)	3,15
C(4)—H(13, I)	3,45	H(14)—Br(9, I)	3,11
C(6)—C(4, I)	3,67	H(14)—H(13, V)	2,84
C(8)—H(14, V)	3,09	H(14)—H(14, V)	2,46
		H(14)—C(4, I)	3,15

Nous avons vu que tous les atomes de la molécule sont situés approximativement dans un même plan. La Fig. 3, projection de la structure sur le plan (a, c), montre que tous les atomes se projettent sur un même segment de droite; le plan de la molécule est donc parallèle à **b**; ce plan fait un angle de  $36^\circ$  avec **a** et de  $101^\circ$  avec **c**. De plus, la Fig. 2, projection de la structure sur la plan (b, c) parallèlement à **a**, permet de voir

que la molécule, qui a sa plus grande dimension dirigée suivant **b**, s'intercale entièrement entre les plans distants de  $b/2$  contenant les centres de symétrie. Les plans **c** de glissement coupent perpendiculairement les molécules en leur milieu: deux molécules, se correspondant par cet élément de symétrie, sont parallèles et à la même cote par rapport à la direction **b**, et leurs plans (qui font un angle de  $101^\circ$  avec **c**) sont séparés par une distance de  $3,5 \text{ \AA} \approx c/2$  égale au double du rayon de van der Waals du carbone. Dans cette opération de symétrie, l'atome de brome de la première molécule vient en regard de l'oxygène O(7) de la deuxième, à une distance de  $3,57 \text{ \AA}$ , et inversement O(7) de la première vient à  $3,19 \text{ \AA}$  de Br(9) de la deuxième, distance légèrement inférieure à celle d'un contact normal de van der Waals ( $3,31 \text{ \AA}$ ).

D'autre part, les bromes sont situés près des plans perpendiculaires à **b** contenant les centres de symétrie, de telle façon que chacun d'entre eux se trouve presque à égale distance de deux centres distants de  $c/2$  ( $2,1$  et  $2,0 \text{ \AA}$ ). Ces valeurs sont légèrement supérieures au rayon de van der Waals du brome ( $1,95 \text{ \AA}$ ) (Kitaigorodskii, 1961). Par conséquent, tous les atomes de brome forment de longues chaînes parallèles à **c**, deux atomes consécutifs de la chaîne se correspondant par un centre de symétrie. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu pour le *p*-nitrophényl-1 bromo-4 pyrazole (Lapasset & Falgueirettes, 1972) où tous les atomes lourds formaient également des chaînes d'atomes en contact.

Nous remercions M Elguero de nous avoir proposé cette étude et pour les suggestions qu'il nous a com-

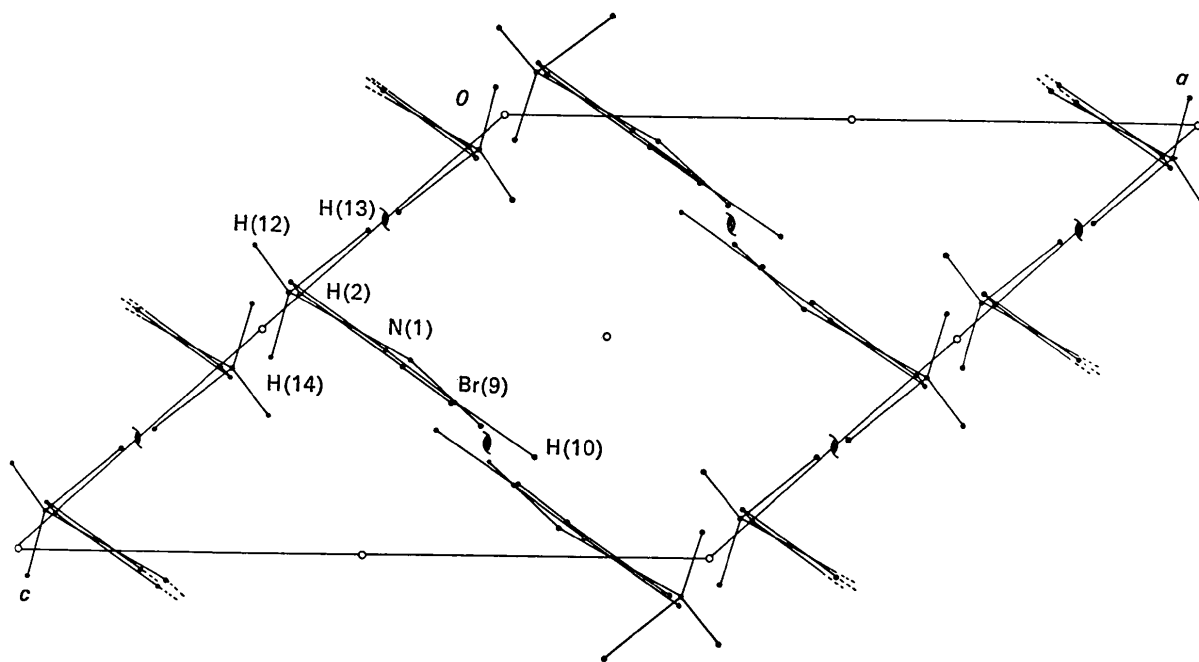


Fig. 3. Projection orthogonale de la structure sur le plan (a, c).

muniées lorsqu'il a eu connaissance des conclusions de notre travail.

### Références

- BERTHOU, J., ELGUERO, J. & RÉRAT, C. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1880.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, M. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 EHRLICH, H. W. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 946, 952.  
 ESCANDE, A. (1971). Thèse spécialité, Montpellier.  
 GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1637.  
 GROSS, J. M. & RUSH, D. G. (1968). *Chem. Ind.* **50**, 1766.  
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.  
 KITAIGORODSKII, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*, p. 7. New York: Consultants Bureau.  
 LARSEN, F. K., LEHMANN, M. S., SØTØFTE, I. & RASMUSSEN, S. E. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 3248.  
 LAPASSET, J. & FALGUEIRETTES, J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 791.  
 PAPPALARDO, L. (1971). Thèse, Montpellier.  
 REIMLINGER, H., KING, G. S. D. & PEIREN, M. A. (1970). *Chem. Ber.* **103**, 2821.  
 SAUVAITRE, H. & TEYSSEYRE, J. (1972). Communication personnelle.  
 SENTI, F. & HARKER, D. (1940). *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 2008.  
 THOMPSON, H. W. & POPPLEWELL, R. J. L. (1960). *Z. Electrochem.* **64**, 746.

*Acta Cryst.* (1972). **B28**, 3321

## Structure Cristalline et Moléculaire de l'Acide 12 $\beta$ -Hydroxysandaracopimarique

PAR J. LAPASSET ET J. FALGUEIRETTES

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34 Montpellier, France

(Reçu le 23 mai 1972)

The crystal structure of 12 $\beta$ -hydroxysandaracopimariic acid, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, has been determined from three-dimensional data collected on a single-crystal diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation. The crystals are orthorhombic, space group *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2, with lattice constants: *a* = 22.83, *b* = 11.25, *c* = 7.069 Å. The structure was solved by the application of the symbolic addition procedure for phase determination in a non-centrosymmetric space group. Refinement was carried out by the full-matrix least-squares method for 1746 observed reflexions. The final *R* value is 0.062.

### Introduction

L'acide 12  $\beta$ -hydroxysandaracopimarique est un produit naturel extrait de la résine sandaraque provenant du *Callitris quadrivalvis* (Edwards, Nicolson & Rodger, 1960). Ce composé a également été isolé à partir de la fraction acide de *Juniperus phoenicea* par Tabacik-Wlotzka & Laporte (1968). Les cristaux ont été fournis par Mme Tabacik-Wlotzka qui nous a demandé d'entreprendre l'étude cristallographique de ce produit afin de préciser sa configuration moléculaire.

### Partie expérimentale

L'acide 12  $\beta$ -hydroxysandaracopimarique cristallise sous forme de parallélépipèdes à base rectangle.

Une étude sur chambre de Weissenberg et chambre de précession nous a permis de déterminer le groupe spatial ainsi qu'une première valeur des paramètres. Le cristal utilisé pour les mesures a alors été monté sur le diffractomètre manuel Enraf-Nonius du laboratoire et nous avons mesuré les angles de diffraction

de 24 réflexions. A partir de ces valeurs, nous avons obtenu celles précises des paramètres, grâce à un calcul de moindres carrés.

Données cristallographiques:

$$\begin{aligned} a &= 22,83 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 11,25 \pm 0,01 \\ c &= 7,069 \pm 0,005 \end{aligned} \quad \begin{aligned} V &= 1962 \text{ \AA}^3 \\ Z &= 4. \end{aligned}$$

Coefficient linéaire d'absorption:  $\mu_l = 5,25 \text{ cm}^{-1}$ .

Groupe spatial: *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2

Densité mesurée: 1,10  $\pm$  0,03 g.cm<sup>-3</sup>.

Densité calculée: 1,08.

Le cristal utilisé pour notre étude était limité par les faces {100} et  $\bar{1}$ 00}, {001} et {00 $\bar{1}$ }, {010} et {0 $\bar{1}$ 0}; les distances entre faces parallèles étaient respectivement égales à: 0,127, 0,237 et 0,88 mm. Les mesures des intensités diffractées ont été faites à la température ambiante, en utilisant le rayonnement K $\alpha$  du cuivre filtré par du nickel. Le cristal était entièrement noyé dans le faisceau.

1746 réflexions ont été mesurées ( $\theta < 68^\circ$ ). Nous