

reasonable to conclude that there is electrostatic interaction between the oppositely charged N and O(4) atoms.

We are grateful to Professor K. N. Trueblood for supplying the listing and write up of the Sayre's-equation program.

#### References

ARORA, S. K. (1968). *The Structures of Some Substituted Benzoic Acids*. Ph. D. Thesis, Poona Univ.

JEFFERY, J. W. (1971). *Methods in X-ray Crystallography*, p. 173. London & New York: Academic Press.

LONG, R. E. (1965). UCLA Dissertation, parts II & III. SAKORE, T. D. & PANT, L. M. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 715–719.

SAKORE, T. D., TAVALE, S. S. & PANT, L. M. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 720–725.

TAKWALE, M. G. & PANT, L. M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1152–1158

TAVALE, S. S. & PANT, L. M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1479–1481.

THAKAR, V. C., KAPADIA, M. R. & PRASAD, M. (1940). *J. Indian Chem. Soc.* **17**, 555–565.

*Acta Cryst.* (1974). **B30**, 587

## Structure Cristalline de la *cis*-Dibromo-2,4 Ditertiobutyl-2,4 Cyclobutanone

PAR CLAUDE RICHE\*

Laboratoire de Cristallographie, 11 Quai Saint-Bernard, Tour 44, 75005-Paris, France

(Reçu le 16 octobre 1973, accepté le 29 octobre 1973)

*cis*-2,4-Dibromo-2,4-di-*t*-butylcyclobutanone crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with unit-cell dimensions  $a=6.16$ ,  $b=9.80$ ,  $c=13.05$  Å,  $\alpha=106.20$ ,  $\beta=104$  and  $\gamma=103.20^\circ$ . The atomic positions of all the atoms have been refined with anisotropic temperature factors for the bromide atoms and isotropic temperature factors for the carbon and oxygen atoms, to an  $R$  value of 0.11 for 1359 photographic data. The cyclobutanone ring is puckered. Two short Br...Br intermolecular distances of 3.55 Å are observed.

#### Introduction

Les cyclobutanones ont été très étudiées ces dernières années dans le laboratoire de M Conia. Les nombreux résultats obtenus dans l'analyse structurale de cyclobutanones diversément substituées ont mis en évidence la non-planéité et la mobilité conformationnelle du cycle (Revue: Conia, 1966; Conia & Salaün, 1965).

Nous décrivons dans ce mémoire la structure cristalline de la *cis*-dibromo-2,4 ditertiobutyl-2,4 cyclobutanone.

#### Partie expérimentale

Les cristaux se présentent sous la forme de petites plaquettes donnant une extinction oblique en lumière polarisée. Ils appartiennent au système triclinique. Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir de clichés de cristal tournant et de Weissenberg, avec étalonnage par fil d'aluminium.

Les principales données cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau 1.

Le groupe spatial  $P\bar{1}$  a été choisi et, par la suite, ce choix a été confirmé lors de la résolution de la structure.

Nous avons enregistré les taches de diffraction par la méthode photographique des films superposés, à

Tableau 1. Données cristallographiques

Système triclinique	
Groupe spatial	$P\bar{1}$
$a$	$6,16 \pm 0,01$ Å
$b$	$9,80 \pm 0,02$
$c$	$13,05 \pm 0,01$
$\alpha$	$106,20 \pm 0,20^\circ$
$\beta$	$104 \pm 0,20$
$\gamma$	$103,20 \pm 0,20$
$V$	$694$ Å <sup>3</sup>
$F(000)$	300 e
Radiation utilisée	$1,5418$ Å
Nombre de réflexions observées	1359

l'aide d'un goniomètre de Weissenberg utilisé en équinclinaison, avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre. Le composé se sublimant à l'air, nous avons employé un cristal différent pour chaque strate. Chacune des réflexions a été mesurée deux fois: sur le haut et sur le bas des films, avec un microdensitomètre manuel. La moyenne harmonique de ces mesures a fourni les intensités qui ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation et du dédoublement causé par la structure fine  $K\alpha_1, \alpha_2$  de la radiation utilisée.

#### Résolution et affinement de la structure

La structure a été résolue (Riche, 1966) sur les projections  $Oyz$  et  $xy0$ , par la méthode de l'atome lourd.

Les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés (matrice complète). La quan-

\* Adresse actuelle: Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, 91190 Gif s/Yvette, France.

tité minimisée étant:  $w(|F_o| - |F_c|)^2$ . Les facteurs de diffusion atomique ont été extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

Un facteur de température isotrope a été attribué aux atomes de carbone et d'oxygène et un facteur de température anisotrope aux deux atomes de brome. En fin d'affinement, le schéma de pondération préconisé par Cruickshank (1961) a été adopté avec:  $w = 1/(a + bF_o + cF_o^2)$ . Les coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  étant évalués de telle sorte que la valeur moyenne de  $w(|F_o| - |F_c|)^2$  reste indépendante de la valeur de  $F_o$ . Le facteur  $R$  final pour les 1359 réflexions observées\* était de:

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0,11.$$

Le Tableau 2 rassemble les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotrope; les écarts-type sont entre parenthèses. Les coefficients des ellipsoïdes d'agitation thermique des deux atomes de brome sont dans le Tableau 3.

Tableau 2. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope

	x	y	z	B
C(1)	0,3342 (38)	-0,0256 (18)	0,2632 (13)	4,63 (34)
C(2)	0,5121 (32)	0,0945 (15)	0,2447 (11)	3,60 (28)
C(3)	0,5964 (34)	-0,0274 (16)	0,1792 (12)	4,01 (30)
C(4)	0,4008 (33)	-0,1511 (15)	0,1876 (11)	3,69 (28)
C(5)	0,6823 (36)	0,2375 (17)	0,3429 (13)	4,47 (32)
C(6)	0,8170 (43)	0,1839 (21)	0,4365 (16)	5,76 (40)
C(7)	0,5485 (40)	0,3363 (19)	0,3965 (14)	5,19 (37)
C(8)	0,8592 (46)	0,3267 (23)	0,2986 (17)	6,34 (44)
C(9)	0,4489 (37)	-0,2792 (18)	0,2268 (13)	4,69 (34)
C(10)	0,5380 (44)	-0,3775 (23)	0,1471 (17)	6,15 (44)
C(11)	0,2260 (43)	-0,3752 (21)	0,2400 (16)	5,82 (41)
C(12)	0,6452 (41)	-0,2030 (20)	0,3484 (15)	5,49 (40)
O	0,2130 (27)	-0,0213 (13)	0,3235 (11)	5,72 (27)
Br(1)	0,3102 (5)	0,1557 (2)	0,1313 (2)	
Br(2)	0,1358 (5)	-0,2420 (2)	0,0421 (2)	

Tableau 3. Facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes de brome ( $\times 10^4$ )

$$T = \exp(-\sum_{ij} \beta_{ij} h_i h_j).$$

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Br(1)	524 (13)	229 (3)	106 (1)	193 (5)	43 (3)	82 (2)
Br(2)	484 (12)	219 (3)	93 (1)	81 (5)	-19 (3)	30 (2)

### Description de la molécule

La structure de la molécule est mise en évidence sur les Figs. 1, 3 et 4. Le cycle de la cyclobutanone est légèrement plissé. Les atomes de brome adoptent une conformation pseudo-axiale, les tertibutyles une conformation pseudo-équatoriale.

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30265, 11 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Les distances interatomiques et les angles de valence sont indiqués sur les Figs. 1 et 2, les écarts-type moyens étant de:

C-C (cycle)	0,025 Å
C-C (tertibutyles)	0,030
C-Br	0,015
$\widehat{CCC}$	1,5°.

Les deux liaisons carbone-brome ont une longueur supérieure à la valeur donnée par Sutton (1965) 1,98

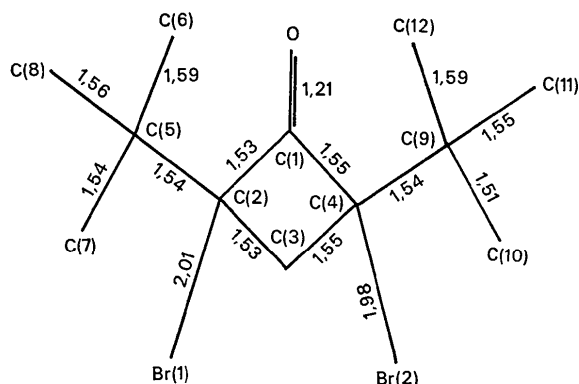


Fig. 1. Distances interatomiques (Å).

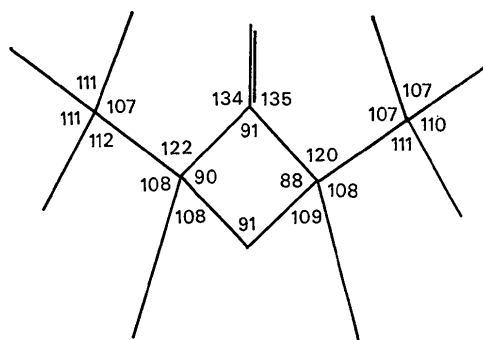


Fig. 2. Angles de valence (°).

C(1) C(2) C(13) = 104°	C(1) C(4) C(14) = 105°
C(3) C(2) C(5) = 123	C(3) C(4) C(9) = 123
C(2) C(5) C(8) = 109	C(4) C(9) C(11) = 112
C(6) C(5) C(7) = 108	C(10) C(9) C(12) = 109.

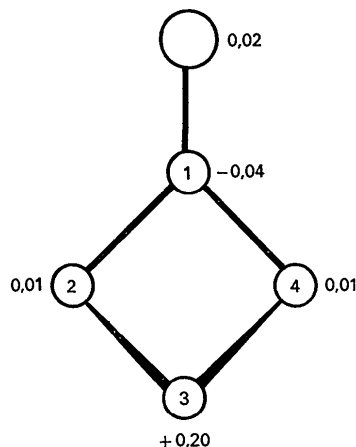


Fig. 3. Plan moyen de la cyclobutanone.

et 2,01 Å pour 1,94 Å. Mais, à la lueur des résultats expérimentaux récents, ces distances doivent être considérées comme normales (Gopalakrishna, Cooper & Norton, 1969).

Les plans moyens et les distances à ces plans sont rassemblés dans le Tableau 4.

*Cycle de la cyclobutanone*

Le cycle tétracarboné dans ce dérivé très substitué est légèrement plissé. Les quatre atomes C(4), C(1), C(2) et O sont dans un même plan. L'atome C(3) est hors de ce plan à une distance de 0,20 Å (Fig. 3). L'angle dièdre entre le plan constitué par les trois ato-

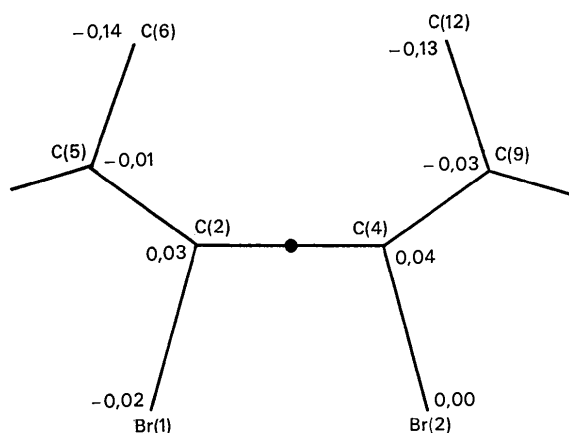


Fig. 4. Plan moyen des liaisons en  $\alpha$  de la cétone.

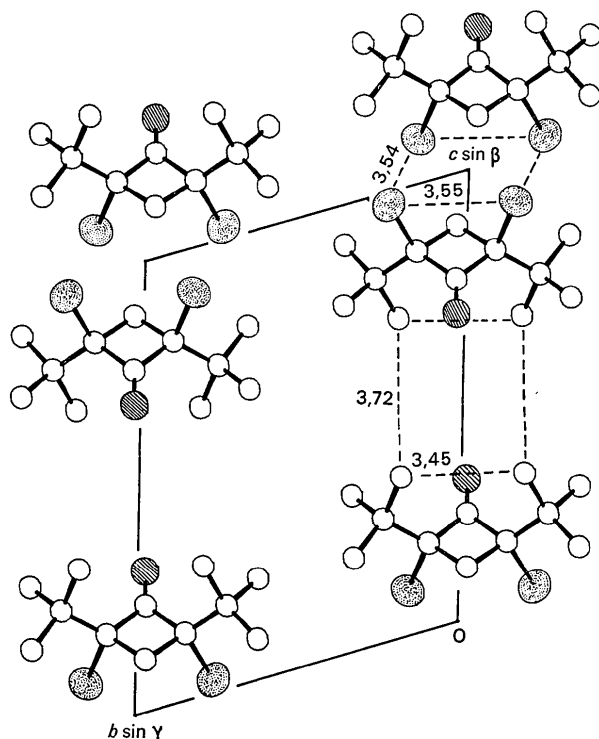


Fig. 5. Projection  $Oyz$  de la structure.

Tableau 4. *Equations des plans moyens calculées dans un système orthonormé et distances à ces plans*

L'écart type moyen sur une position est de 0,02 Å.

Plans	Equations des plans				
A	$-0,5818x + 0,2382y - 0,7777z + 3,5707 = 0$				
B	$0,8598x + 0,1722y - 0,4806z - 0,4094 = 0$				
C	$0,8967x + 0,1522y - 0,4157z - 0,7334 = 0$				
D	$-0,4698x + 0,2470y - 0,8475z + 4,2608 = 0$				
E	$-0,4333x + 0,2685y - 0,8603z + 3,4846 = 0$				

Distances des atomes aux plans moyens

	Plan A	Plan B	Plan C	Plan D	Plan E
O	0,02*	-2,24			
C(1)	-0,04*				
C(2)	0,01*	0,03*			0*
C(3)	0,20				0*
C(4)	0,01*	0,04*			0*
C(5)		-0,01*	0,01*		
C(6)		-0,14	-0,01*		
C(7)				-0,01*	
C(8)				0,01*	
C(9)		-0,03*	-0,01*		
C(10)				-0,01*	
C(11)				0,01*	
C(12)		-0,13	0,01*		
Br(1)	-1,89	-0,02*			
Br(2)	-1,84	-0,00*			

Angles entre plans

$A, B = 95^\circ$     $A, E = 10^\circ$     $B, C = 4^\circ$     $C, D = 92^\circ$     $D, E = 2^\circ$

\* Atomes dont les coordonnées ont servi au calcul du plan moyen.

mes C(2), C(3) et C(4) et le plan moyen de la cétone est de  $10^\circ$ .

*Plan des liaisons en  $\alpha$  de la cétone*

Les liaisons en  $\alpha$  de la cétone sont dans un même plan perpendiculaire au plan moyen du cycle. Les deux atomes C(6) et C(12) sont à une distance de 0,14 Å (Fig. 4) du plan moyen défini par les atomes C(2), C(4), C(5), C(9), Br(1) et Br(2). Les quatre atomes de carbone des tertibutyles: C(7), C(8), C(10) et C(11) sont également dans un même plan qui est perpendiculaire au plan précédent.

On notera dans cette molécule la présence de deux distances intramoléculaires inférieures à la somme des rayons de van der Waals: la distance Br(1) ··· Br(2) de 3,55 Å (distance de van der Waals: 3,90 Å) et la distance entre les méthyles C(6) et C(12): 3,45 Å (Fig. 5).

*Edifice cristallin*

La Fig. 5 représente la projection  $Oyz$  de l'édifice cristallin. Les quatre atomes de brome appartenant à deux molécules voisines occupent les sommets d'un losange dont le côté a pour longueur: 3,54 Å. Des distances aussi courtes entre atomes de brome ont déjà été observées: 3,59 Å (Hanson, 1961).

Les plans B et B' (obtenu par symétrie) sont distants de 0,8 Å.

Les calculs ont été effectués au Centre de Calcul du Centre National de la Recherche Scientifique en utilisant les programmes suivants: affinement ORFLS de

Busing, Martin & Levy (1962); distances, angles et plans moyens série N.R.C. de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966).

L'auteur remercie M le Professeur Conia de lui avoir proposé cette étude.

#### Références

AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *World List of Crystallographic Computer Programs*. 2nd ed., Appendix, p. 52. Utrecht: Oosthoek.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

CONIA, J. M. (1966). *Ind. Chim. Belge*, **31**, 981-992.  
 CONIA, J. M. & SALAÜN, J. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2751-2754.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). Dans *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 32. Oxford: Pergamon Press.  
 GOPALAKRISHNA, E. M., COOPER, A. & NORTON, D. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 639-647.  
 HANSON, A. W. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 124-127.  
*International Tables for X-ray Crystallography*. (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 RICHE, C. (1966). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **262**, 272-274.  
 SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. London: The Chemical Society.

*Acta Cryst.* (1974). **B30**, 590

## Structure Cristalline et Moléculaire du Sel de n-Butyl-4 Diphényl-1,2 Dioxo-3,5 Pyrazolidine-1,2 et de N-Méthyl Pipérazine

PAR J. TOUSSAINT, O. DIDEBERG ET L. DUPONT

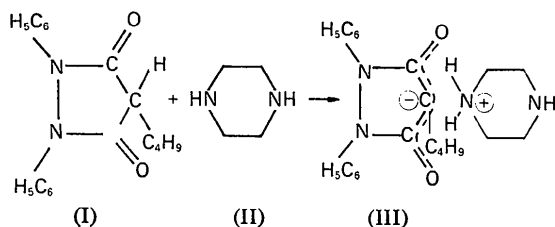
Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique, Université de Liège au Sart Tilman, B 4000 Liège, Belgique

(Reçu le 24 septembre 1973, accepté le 17 octobre 1973)

The crystal and molecular structure of *N*-methylpyrazinobutazone has been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. The crystals are monoclinic, space group  $P2_1/n$ , with  $a = 10.333$ ,  $b = 21.302$ ,  $c = 10.896$  Å;  $\beta = 103.65^\circ$ ,  $Z = 2$ . The structure was solved by direct methods. The parameters were refined by a block-diagonal least-squares method. The hydrogen atoms were included in the refinement. The final  $R$  value is 0.061 for the 2581 reflexions considered observed. The different bond distances and angles are in good agreement with the expected values. This salt can be considered as an ion transfer complex (proton transfer). Cohesion of the crystal is due to electrostatic attraction reinforced by hydrogen bonds (between the oxygens of the phenylbutazone anions and the nitrogen atom of the *N*-methylpiperazinium cations) and to van der Waals interactions. The *N*-methylpiperazine ion has the 'chair' configuration with a symmetry plane passing through the N atoms and perpendicular to the plane formed by the carbon atoms. The plane of the pentagonal heterocycle is slightly distorted around the binary axis joining carbon C(14) and the middle point of N(1)-N(2).

#### Introduction

La n-butyl-4 diphényl-1,2 dioxo-3,5 pyrazolidine-1,2 désignée en chimie pharmaceutique sous le nom de phénylbutazone (I) est un monoacide faible, le proton 4 étant rendu labile par la présence des fonctions cétoniques en 3 et 5. Elle forme notamment avec la pipérazine (II) deux composés dont l'un, le sel simple, dénommé pyrazinobutazone par Huet *et al.* (1970) correspond d'après ces auteurs à la structure développée (III).



L'autre composé est le sel double dans lequel la pipérazine utilise sa deuxième fonction aminée pour fixer une molécule supplémentaire de phénylbutazone. La pyrazinobutazone possède des propriétés anti-inflammatoires et anti-rhumatismales intéressantes. De ce fait, elle nous a paru mériter une étude structurale approfondie.

Dans le cadre de cette recherche, nous avons été amenés à nous intéresser à des composés apparentés notamment au produit résultant de la réaction de la phénylbutazone sur la *N*-méthylpipérazine. On obtient ainsi la formation du seul sel simple que nous désignerons par *N*-méthylpyrazinobutazone et qui diffère de la pyrazinobutazone (III) par le remplacement dans celle-ci de l'hydrogène aminé 4 par un groupe méthyle.

#### Données expérimentales

La *N*-méthylpyrazinobutazone étudiée dans cette note a été préparée par les Services de Recherche de la