

Claudette Bois et Michèle Philoche-Levisalles

Laboratoire de chimie systématique, Université Pierre et Marie Curie 4, Place Jussieu,
75230 Paris Cedex 05, France

Mansour Chihaoui

Laboratoire de synthèse organique, Faculté des Sciences, Tunis

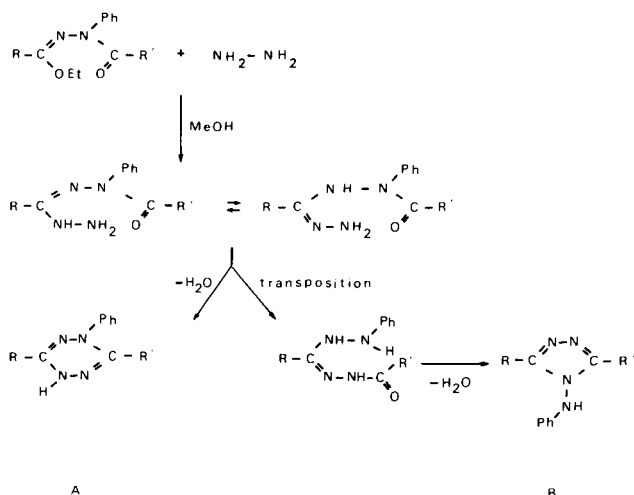
Reçu le 10 Novembre 1981

La détermination de la structure du méthyl-3 phénylamino-4 phényl-5 triazole-1,2,4 a été effectuée par diffraction des RX sur monocristaux. Elle a permis de trancher entre les deux mécanismes de réaction possibles lorsque l'on oppose l'hydrazine à des hydrazonates-*N* acylés.

J. Heterocyclic Chem., **20**, 97 (1983).

Introduction.

L'hydrazine réagit, en solution dans le méthanol, sur les hydrazonates *N*-acylés pour donner des composés solides (1). Deux processus réactionnels, ayant une première étape commune, peuvent avoir lieu, conduisant l'un à une tétrazine (A) et l'autre à un *N*-aminotriazole (B).



Les spectres ir et rmn ainsi que l'analyse centésimale confirment la formation de ces hétérocycles, mais ne permettent pas de choisir entre ces deux structures.

C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude cristallographique du composé obtenu dans le cas où R est le radical phényl et R' le radical méthyl.

Tableau I

Coordonnées atomiques

	x	y	z
N(1)	0,0498(5)	0,3963(4)	0,2940(4)
N(2)	-0,0165(4)	0,2869(3)	0,2713(4)
C(3)	0,0162(5)	0,2312(4)	0,3801(5)
C(31)	-0,0362(5)	0,1106(4)	0,4033(6)
N(4)	0,1040(4)	0,3003(3)	0,4731(4)
C(5)	0,1233(5)	0,4037(4)	0,4157(5)
C(51)	0,2095(5)	0,5076(4)	0,4788(5)
C(52)	0,3247(5)	0,5076(5)	0,5488(6)
C(53)	0,3992(6)	0,6095(6)	0,6025(6)

C(54)	0,3600(8)	0,7059(7)	0,5844(7)
C(55)	0,2476(7)	0,7070(5)	0,5119(8)
C(56)	0,1708(6)	0,6071(5)	0,4582(6)
N(6)	0,1656(4)	0,2731(3)	0,6029(4)
C(61)	0,2404(4)	0,1999(4)	0,5993(5)
C(62)	0,2874(5)	0,1824(5)	0,4826(5)
C(63)	0,3621(6)	0,1108(6)	0,4868(6)
C(64)	0,3959(6)	0,0544(5)	0,6052(6)
C(65)	0,3483(6)	0,0714(5)	0,7207(6)
C(66)	0,2735(5)	0,1433(5)	0,7182(5)
H(6)	0,112(5)	0,259(5)	0,657(4)
H(52)	0,358(6)	0,439(5)	0,551(5)
H(53)	0,465(6)	0,599(6)	0,641(6)
H(54)	0,382(6)	0,778(5)	0,613(5)
H(55)	0,217(6)	0,778(5)	0,490(5)
H(56)	0,073(6)	0,595(5)	0,416(5)
H(62)	0,287(6)	0,241(5)	0,403(5)
H(63)	0,409(6)	0,110(6)	0,403(5)
H(64)	0,460(6)	0,000(5)	0,610(5)
H(65)	0,339(6)	0,002(5)	0,807(5)
H(66)	0,228(6)	0,152(5)	0,803(5)
H(311)	0,025(6)	0,085(5)	0,387(5)
N'(1)	0,0694(4)	-0,0883(3)	0,2242(4)
N'(2)	0,0034(4)	-0,1993(4)	0,2160(4)
C'(3)	0,0415(4)	-0,2547(4)	0,1284(5)
C'(31)	-0,0071(5)	-0,3753(4)	0,0832(6)
N'(4)	0,1291(3)	-0,1850(3)	0,0789(4)
C'(5)	0,1430(4)	-0,0823(4)	0,1398(5)
C'(51)	0,2304(5)	0,0235(4)	0,1158(5)
C'(52)	0,1906(6)	0,1234(5)	0,1128(5)
C'(53)	0,2683(6)	0,2228(5)	0,0974(6)
C'(54)	0,3824(6)	0,2244(5)	0,0869(6)
C'(55)	0,4223(6)	0,1250(5)	0,0891(5)
C'(56)	0,3473(5)	0,0238(4)	0,1044(5)
N'(6)	0,1921(4)	-0,2121(3)	-0,0188(4)
C'(61)	0,2642(4)	-0,2896(4)	0,0287(5)
C'(62)	0,3278(5)	-0,2862(5)	0,1630(5)
C'(63)	0,3997(6)	-0,3623(6)	0,2045(6)
C'(64)	0,4060(6)	-0,4429(6)	0,1108(7)
C'(65)	0,3424(6)	-0,4459(5)	-0,0240(7)
C'(66)	0,2727(5)	-0,3698(5)	-0,0653(5)
H'(6)	0,108(5)	-0,249(5)	-0,101(4)
H'(52)	0,107(5)	0,115(5)	0,118(5)
H'(53)	0,243(6)	0,288(5)	0,095(5)
H'(54)	0,454(6)	0,286(6)	0,068(5)
H'(55)	0,508(6)	0,132(6)	0,067(5)
H'(56)	0,377(6)	-0,051(5)	0,104(5)
H'(62)	0,337(6)	-0,222(5)	0,216(5)
H'(63)	0,475(6)	-0,334(6)	0,296(6)
H'(64)	0,482(6)	-0,471(5)	0,143(6)
H'(65)	0,380(6)	-0,484(5)	-0,104(5)
H'(66)	0,230(6)	-0,370(5)	-0,160(5)
H'(311)	-0,091(6)	-0,409(5)	0,116(5)
H'(312)	0,056(6)	-0,398(5)	0,104(5)

PARTIE EXPERIMENTALE

Les cristaux sont obtenus par évaporation lente à température ambiante d'une solution de produit dans le diméthyl formamide. Ce composé, $F = 190^\circ$, cristallise dans le système triclinique avec le groupe spatial $P\bar{1}$ et deux molécules dans l'unité asymétrique. La masse volumique expérimentale $\rho = 1,25$ (2) Mg.m^{-3} est en bon accord avec la masse volumique théorique $\rho = 1,24$ Mg.m^{-3} .

Les paramètres de la maille sont:

$$\begin{aligned} a &= 11,624 \text{ (2) } \text{Å} & b &= 12,293 \text{ (2) } \text{Å} & c &= 9,870 \text{ (1) } \text{Å} \\ \alpha &= 89^\circ 32 \text{ (4)} & \beta &= 101^\circ 60 \text{ (4)} & \gamma &= 103^\circ 16 \text{ (5)} \end{aligned}$$

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles Philips, jusqu'à un angle θ de 25° (radiation $\text{MoK}\alpha$, monochromateur de graphite, balayage $\psi - 2\theta$). Pour la détermination structurale, nous n'avons conservé que 2759 réflexions dont l'intensité était supérieure à quatre fois l'écart-type σ (1), parmi les 3609 réflexions mesurées.

Au cours des enregistrements, trois réflexions standard ont été testées et ont permis de vérifier que le cristal ne se décomposait pas; les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation mais aucune correction d'absorption n'a été nécessaire, l'échantillon utilisé étant un prisme parallélépipédique dont la plus grande dimension n'atteignait pas 0,4 mm ($\mu = 0,81 \text{ cm}^{-1}$).

Résolution de la structure.

L'application du programme Multan (2) et le tracé de cartes de densité électronique ont permis de localiser les atomes de carbone et d'azote. L'affinement a été effectué par un programme adapté du programme de Busing et Lévy (3). Il a conduit pour tous les paramètres atomiques à un facteur de reliabilité de 0,095 en supposant l'agitation thermique anisotrope pour les atomes de carbone et d'azote. Une série de Fourier différence a permis de localiser les atomes d'hydrogène sauf trois atomes

Tableau II

Angles interatomiques

N(1) N(2) C(3)	108 (2)	N'(1) N'(2) C'(3)	108 (1)
N(2) C(3) N(4)	109 (2)	N'(2) C'(2) N'(3)	108 (2)
C(3) N(4) N(5)	106 (1)	C'(3) N'(2) C'(5)	108 (1)
N(4) C(5) N(1)	108 (2)	N'(4) C'(2) N'(1)	108 (1)
C(5) N(1) N(2)	108 (2)	C'(5) N'(2) N'(2)	108 (1)
C(3) N(4) N(6)	128 (2)	C'(3) N'(2) N'(6)	108 (2)
C(5) N(4) N(6)	126 (2)	C'(5) N'(2) N'(6)	108 (2)
N(4) C(3) C(31)	124 (2)	N'(4) C'(3) C'(31)	124 (2)
N(2) C(3) C(31)	126 (2)	N'(2) C'(3) C'(31)	126 (2)
N(4) C(5) C(51)	127 (2)	N'(4) C'(5) C'(51)	126 (2)
N(1) C(5) C(51)	125 (2)	N'(1) C'(5) C'(51)	124 (2)
N(4) N(6) C(61)	116 (1)	N'(4) C'(6) C'(61)	114 (1)
N(6) C(61) C(62)	123 (2)	N'(6) C'(6) C'(62)	122 (1)
N(6) C(61) C(66)	119 (2)	N'(6) C'(6) C'(66)	119 (2)
C(62) C(61) C(66)	118 (2)	C'(62) C'(6) C'(66)	119 (2)
C(61) C(62) C(63)	120 (2)	C'(61) C'(62) C'(63)	120 (2)
C(62) C(63) C(64)	122 (2)	C'(62) C'(63) C'(64)	120 (2)
C(63) C(64) C(65)	118 (2)	C'(63) C'(64) C'(65)	119 (2)
C(64) C(65) C(66)	121 (2)	C'(64) C'(65) C'(66)	121 (2)
C(65) C(66) C(61)	121 (2)	C'(65) C'(66) C'(61)	121 (2)
C(5) C(51) C(52)	121 (2)	C'(5) C'(51) C'(52)	120 (2)
C(5) C(51) C(52)	117 (2)	C'(5) C'(51) C'(52)	122 (2)
C(52) C(51) C(56)	121 (2)	C'(52) C'(51) C'(56)	121 (2)
C(51) C(52) C(53)	128 (2)	C'(52) C'(52) C'(53)	120 (2)
C(52) C(53) C(54)	121 (2)	C'(52) C'(53) C'(54)	120 (2)
C(53) C(54) C(55)	122 (2)	C'(53) C'(54) C'(55)	121 (2)
C(54) C(55) C(56)	119 (2)	C'(54) C'(55) C'(56)	121 (2)
C(55) C(56) C(51)	120 (2)	C'(55) C'(56) C'(51)	118 (2)

des groupes méthyl; leurs coordonnées ont été affinées en leur attribuant le facteur d'agitation thermique de l'atome porteur en fin d'affinement isotrope; le facteur de pondération adopté était $W = 1/\sigma^2(F)$. Les valeurs finales des coefficients R et R_w sont respectivement de 0,064 et 0,063. Le tableau I rassemble les différents paramètres atomiques ainsi que leurs écarts-type. Les principaux angles et distances sont donnés dans les tableaux II et III (4).

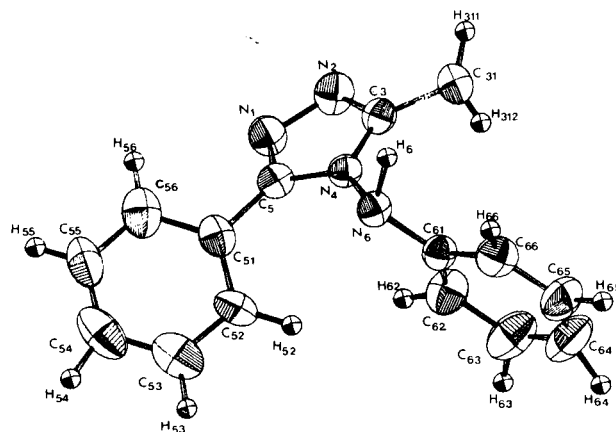
Tableau III

Distances interatomiques (Å)

N(1) - N(2)	1.39 (1)	N'(1) - N'(2)	1.40 (1)
N(2) - C(3)	1.31 (1)	N'(2) - C'(3)	1.31 (1)
C(3) - N(4)	1.36 (1)	C'(3) - N'(4)	1.34 (1)
N(4) - C(5)	1.38 (1)	N'(4) - C'(5)	1.37 (1)
C(5) - N(1)	1.32 (1)	C'(5) - N'(1)	1.30 (1)
C(3) - C(31)	1.50 (1)	C'(3) - C'(31)	1.50 (1)
N(4) - N(6)	1.41 (1)	N'(4) - N'(6)	1.41 (1)
N(6) - C(61)	1.39 (1)	N'(6) - C'(61)	1.42 (1)
C(61) - C(62)	1.41 (1)	C'(61) - C'(62)	1.38 (1)
C(62) - C(63)	1.37 (2)	C'(62) - C'(63)	1.40 (2)
C(63) - C(64)	1.39 (2)	C'(63) - C'(64)	1.39 (2)
C(64) - C(65)	1.40 (2)	C'(64) - C'(65)	1.38 (2)
C(65) - C(66)	1.37 (1)	C'(65) - C'(66)	1.38 (2)
C(66) - C(61)	1.39 (1)	C'(66) - C'(61)	1.39 (1)
C(5) - C(51)	1.48 (1)	C'(5) - C'(51)	1.51 (1)
C(51) - C(52)	1.38 (1)	C'(51) - C'(52)	1.41 (1)
C(52) - C(53)	1.39 (2)	C'(52) - C'(53)	1.37 (1)
C(53) - C(54)	1.36 (2)	C'(53) - C'(54)	1.35 (2)
C(54) - C(55)	1.36 (2)	C'(54) - C'(55)	1.40 (2)
C(55) - C(56)	1.38 (2)	C'(55) - C'(56)	1.37 (1)
C(56) - C(51)	1.40 (1)	C'(56) - C'(51)	1.38 (1)

Discussion.

Les résultats obtenus montrent que le composé étudié est la méthyl-3 phénylamino-4 phényl-5 triazole-1,2,4, ce composé non décrit antérieurement (Fig. 1) sera noté composé **1**, les deux molécules symétriquement indépendantes sont appelées 1 et 1'.



Méthyl-3 phénylamino-4 phényl-5 triazole-1,2,4

Figure 1

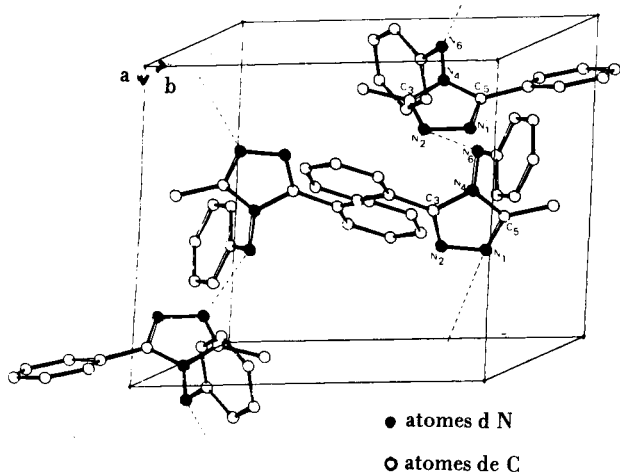
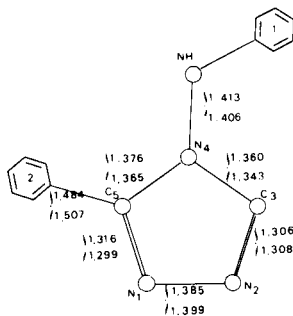


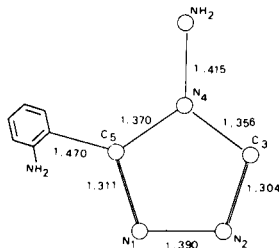
Figure 2

La figure 2 représente une vue en perspective de la maille, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. La faible valeur des longueurs des liaisons (N(6)-N'(2), 2,892 Å et N'(6)-N(2) 2,907 Å, met en évidence l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires qui relient entre elles les molécules 1 et 1' de façon à former des chaînes parallèles à l'axe c.

Nous avons comparé les distances et angles obtenus à ceux d'une molécule analogue, l'amino-4 (amino-2 phényl)-3 triazole-1,2,4 (5), qu'on appellera composé 2. (voir figure 3).



Méthyl-3 phénylamino-4 phényl-5 triazole-1,2,4



Amino-4 (amino-2 phényl)-3 triazole-1,2,4

Figure 3

Comme dans le cas de 2, les cycles isoxazole des deux molécules symétriquement indépendantes sont plans et la distance moyenne des atomes au plan est de 0,0043 Å pour la première molécule et de 0,0030 Å pour la seconde (écart-type sur les positions atomiques: en moyenne 0,008 Å); les longueurs des liaisons dans les cycles benzéniques ont été calculées: 1,387 Å et 1,378 Å pour la molécule 1; 1,385 Å et 1,381 Å pour la molécule 1'.

Les cycles benzéniques font des angles importants entre eux (81°7 et 81°4 pour les molécules 1 et 1') ainsi qu'avec le plan du cycle isoxazole (84° et 77°6 pour le cycle fixé en C(5), 39°4 et 39°9 pour le cycle fixé en N(6).

Conclusion.

La résolution de cette structure permet de trancher entre les deux mécanismes de réaction possibles lorsque l'on oppose l'hydrazine à des hydrazonates *N*-acylés. L'obtention de l'amino triazole (B) nécessite la transposition du *N*-1 acyltétrazine-1,2,4,5 pentène-2 en *N*-5 acyl tétraza-1,2,4,5 pentène-3. Ce type de migration a été signalé antérieurement (6).

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) M. Chihaoui, B. Baccar et R. Mathis, A paraître *C. R. Acad. Sci. Paris*.
- (2) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, **A27**, 268 (1971).
- (3) W. R. Busing, M. A. Lévy, Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory (1962).
- (4) La liste des F_0 et F_c ainsi que les paramètres d'agitation thermique peuvent être obtenus auprès des auteurs.
- (5) C. H. Stam et H. C. van der Plas, *Acta Cryst.*, **B32**, 1288 (1976).
- (6) H. G. O. Becker et H. J. Trimpe, *J. Prakt. Chem.*, **311**, 9 (1969).

English Summary.

The crystal structure of 3-methyl-4-phenylamino-5-phenyl-1,2,4-triazole has been determined by X-ray diffraction. It allows one to choose between the two reaction mechanisms which can be taken into account for the reaction of hydrazine upon *N*-acylated hydrazonates.