

Estructura cristalina y molecular de la 2 etoxi isonitrosoacetanilida*

por J. L. BRIANSÓ,** C. MIRAVITLLES,** F. PLANA*** y M. FONT-ALTABA**

RESUMEN

En este trabajo, presentamos la estructura cristalina y molecular de la 2 etoxi isonitrosoacetanilida, derivado de la isonitrosoacetanilida por sustitución del hidrógeno de posición orto del anillo bencénico por el radical etoxi. La estructura fue resuelta por medio de la difracción de rayos X y de la adición simbólica. Grupo espacial Pccn. Dimensiones de la celda elemental: a : 10.964 Å, b : 21.884 Å, c : 9.463 Å, Z : 8.

SUMMARY

In this paper, the crystal and molecular structure of the 2 ethoxy isonitrosoacetanilide has been solved by means of the X-ray diffraction and the direct methods. This compound is a isonitrosoacetanilide derivative by substitution of the ortho hydrogen benzene ring by an ethoxy group. Space group: Pccn. Unit cell dimensions: a : 10.964 Å, b : 21.884 Å, c : 9.463 Å, Z : 8.

INTRODUCCIÓN

La 2 etoxi isonitrosoacetanilida, $C_{10}H_{12}N_2O_3$, fue sintetizada en los laboratorios del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Barcelona, para su utilización como reactivo analítico específico del paladio y cobalto (F. BUSCARONS y R. MENA, 1963). En la figura 1 damos la fórmula desarrollada del compuesto.

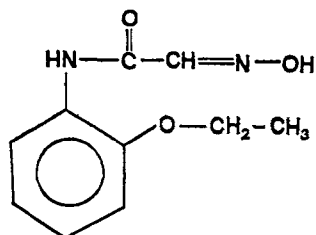


FIG. 1.—Fórmula desarrollada de la 2 etoxi isonitrosoacetanilida.

La determinación de la estructura cristalina, configuración molecular y uniones entre moléculas, es de interés en el estudio cristalquímico de los derivados de la isonitrosoacetanilida, por sustitución de los H del anillo bencénico por grupos funcionales.

CONSTANTES CRISTALOGRÁFICAS

Los cristales fueron obtenidos a temperatura ambiente por medio de la evaporación de una solución de polvo cristalino en etanol. En dichos cristales se efectuó el estudio morfológico, óptico y roentgenográfico previo a la determinación de la estructura cristalina. Los índices de refracción se determinaron por inmersión de los cristales orientados, según las direcciones principales de vibración, en series de líquidos de índices de refracción conocidos, Cargille, cuyos incrementos eran de 0,002 y a 23°C de temperatura. Las demás constantes ópticas se determinaron por me-

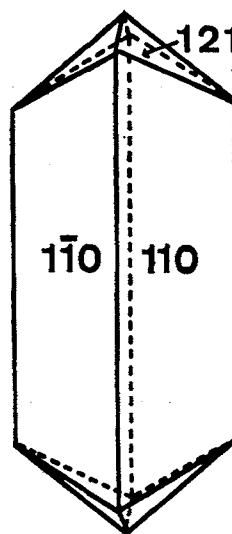


FIG. 2.—Cristal de 2 etoxi isonitrosoacetanilida.

* Este trabajo forma parte de la tesis doctoral del tercero que suscribe.

** Sección de Cristalografía del Instituto "Jaime Almera" del C. S. I. Barcelona.

*** Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Barcelona.

TABLA 3

A	B	C	Criterios de probabilidad			
+	-	-	691,4	1.193,1	786	197
+	-	-	659,2	1.151,2	763	195
+	-	+	528,4	948,2	689	200
-	+	-	599,2	1.061,6	699	176

A partir de la distribución de signos del primer grupo de la tabla 3, se realizó un mapa tridimensional de Fourier de $\pm E_{hkl}$. En dicha síntesis aparecieron los átomos de todas las moléculas contenidas en una celda elemental.

AFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA

Cuatro ciclos automáticos de afinamientos isotrópicos nos llevaron el índice R a 18,03 %. Cinco ciclos de afinamiento anisotrópico nos bajaron el índice

de acuerdo R a 8,85 %, empleando 1.740 reflexiones de las 2.014 observadas. En dicho punto desarrollamos una síntesis tridimensional de diferencias a fin de localizar los hidrógenos de la molécula. Identificados todos los hidrógenos, proseguimos con nuevos ciclos de afinamientos, isotrópicos para los hidrógenos y anisotrópicos para los restantes átomos. Después de cinco ciclos de afinamientos por mínimos cuadrados, el valor de R fue de 7,70 % con el total de reflexiones observadas, es decir, 2.014. En dicho momento dimos por terminado el proceso de afinamiento. En la tabla 4 damos las coordenadas de los átomos de una molécula y sus factores de agitación térmica.

DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA

A partir de las coordenadas, calculamos las distancias intramoleculares, y los ángulos de enlace (tabla 5). Las distancias atómicas del anillo bencénico pre-

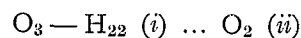
TABLA 4

SIM.	No	X/a	Y/b	Z/c	B.iso	B11	B22	B33	B23	B13	B12
C	1	0.52586 (30)	0.57208 (14)	0.30360 (33)	4.50	0.01107 (29)	0.00199 (6)	0.01359 (38)	0.00109 (21)	0.00116 (52)	0.00029 (25)
C	2	0.60543 (30)	0.56174 (14)	0.41588 (36)	4.62	0.01154 (29)	0.00204 (6)	0.01425 (40)	0.00053 (21)	0.00104 (53)	-0.00028 (26)
C	3	0.66184 (34)	0.50503 (16)	0.43037 (41)	5.55	0.01187 (32)	0.00250 (8)	0.01801 (50)	0.00221 (26)	0.00050 (68)	0.00099 (31)
C	4	0.63965 (40)	0.45952 (16)	0.33190 (45)	6.00	0.01525 (42)	0.00212 (7)	0.01974 (57)	0.00141 (28)	0.00393 (80)	0.00156 (32)
C	5	0.56139 (43)	0.46943 (16)	0.22137 (43)	5.82	0.01603 (45)	0.00215 (7)	0.01783 (51)	0.00013 (29)	0.00283 (79)	-0.00032 (32)
C	6	0.50301 (37)	0.52606 (15)	0.20615 (38)	5.21	0.01360 (36)	0.00201 (7)	0.01661 (45)	0.00022 (25)	-0.00029 (67)	-0.00101 (28)
C	7	0.70601 (38)	0.60601 (19)	0.61810 (44)	6.09	0.01412 (38)	0.00305 (10)	0.01788 (51)	0.00000 (30)	-0.01060 (74)	0.00089 (35)
C	8	0.70342 (58)	0.66508 (28)	0.69481 (63)	8.52	0.02288 (76)	0.00388 (14)	0.02667 (94)	-0.00413 (53)	-0.02140 (140)	0.00377 (57)
C	9	0.43424 (34)	0.66099 (15)	0.18183 (34)	4.81	0.01323 (34)	0.00211 (6)	0.01279 (39)	0.00030 (24)	-0.00247 (59)	-0.00011 (25)
C	10	0.40201 (37)	0.72630 (16)	0.19839 (37)	5.26	0.01458 (40)	0.00219 (7)	0.01485 (44)	-0.00052 (27)	-0.00415 (66)	0.00063 (27)
N	1	0.47338 (27)	0.63164 (12)	0.29642 (28)	4.73	0.01246 (27)	0.00206 (5)	0.01323 (32)	-0.00002 (20)	-0.00463 (49)	0.00090 (21)
N	2	0.41100 (30)	0.75151 (13)	0.31973 (30)	5.28	0.01465 (30)	0.00186 (5)	0.01571 (36)	0.00041 (22)	-0.00492 (56)	0.00033 (24)
O	1	0.61906 (23)	0.61073 (11)	0.50545 (25)	5.29	0.01289 (24)	0.00247 (5)	0.01469 (30)	0.00015 (17)	-0.00642 (43)	0.00064 (20)
O	2	0.42437 (36)	0.63710 (11)	0.06432 (27)	6.53	0.02469 (46)	0.00238 (6)	0.01346 (31)	0.00014 (26)	-0.00556 (63)	0.00130 (21)
O	3	0.37554 (31)	0.81242 (11)	0.31608 (29)	6.28	0.02157 (39)	0.00203 (5)	0.01765 (37)	-0.00138 (23)	-0.00911 (60)	0.00179 (21)
H	16	0.72000(396)	0.50340(204)	0.51300(437)	5.95						
H	17	0.67382(455)	0.41646(230)	0.32901(486)	6.19						
H	18	0.54267(391)	0.43787(199)	0.15643(446)	4.32						
H	19	0.45088(383)	0.53348(202)	0.12575(430)	4.40						
H	20	0.48600(367)	0.65468(174)	0.37304(412)	4.78						
H	21	0.37884(443)	0.75002(240)	0.11916(504)	5.42						
H	22	0.38740(515)	0.82125(275)	0.42071(591)	7.29						
H	23	0.79380(512)	0.60810(258)	0.56210(529)	6.82						
H	24	0.68010(432)	0.56980(214)	0.66860(467)	6.39						
H	25	0.76750(632)	0.67460(347)	0.76830(709)	9.73						
H	26	0.71060(440)	0.69420(214)	0.63010(561)	6.96						
H	27	0.62390(500)	0.68060(275)	0.71720(577)	7.20						

sentan una mayor aproximación a las teóricas, dadas por Pauling (1945), 1.390 (5) Å, que en el caso de la isonitrosoacetanilida. La distancia C₁—N₁ de 1.434 (4) Å es inferior a la encontrada en la estructura base, 1.472 Å, en cambio se aproxima a la de la N-metil-2,4,6 trinitroacetanilida (CHRISTOPH y FLEISCHER,

isonitrosoacetanilida); mientras que C₁₀ = N₂ en la 2 etoxi es de 1.289 (5) y en la isonitrosoacetanilida es de sólo 1.248 Å.

Las moléculas de la 2 etoxi isonitrosoacetanilida están unidas entre sí por medio de un puente de hidrógeno, establecido entre:



siendo

$$(i) = (x, y, z) \quad (ii) = (x, y + 1/2, 1/2 + z)$$

La distancia de dicho puente es de: 2.675 (4) Å. Este mismo puente lo encontramos en la isonitrosoacetanilida, siendo en ella algo mayor la distancia: 2.743 (3) Å.

Los átomos de este derivado están situados en tres planos medios moleculares. El primero es el definido por el anillo bencénico (C₁—C₂—C₃—C₄—C₅—C₆) cuya ecuación es:

$$(1) 0,7628 X + 0,3265 Y - 0,5581 Z - 6,9224 = 0$$

La máxima deformación del anillo corresponde a los átomos C₃ y C₄ cuyas distancias respectivas al plano son de 0,0051 (41) Å y de 0,0050 (44) Å.

El segundo plano es el formado por el grupo etoxi (O₁—C₇—C₈) de ecuación:

$$(2) 0,7120 X + 0,3594 Y - 0,6032 Z - 6,7916 = 0$$

TABLA 5
DISTANCIAS INTRAMOLECULARES Y ANGULOS DE ENLACE

C ₁ - C ₂	1.407 (5) Å	C ₁ - C ₂ - C ₃	119.8 (3)°
C ₂ - C ₃	1.401 (5) Å	C ₂ - C ₃ - C ₄	119.5 (3)°
C ₃ - C ₄	1.395 (5) Å	C ₃ - C ₄ - C ₅	120.8 (3)°
C ₄ - C ₅	1.384 (6) Å	C ₄ - C ₅ - C ₆	120.3 (4)°
C ₅ - C ₆	1.410 (5) Å	C ₅ - C ₆ - C ₁	119.1 (3)°
C ₆ - C ₁	1.398 (5) Å	C ₆ - C ₁ - C ₂	120.3 (3)°
C ₁ - N ₁	1.434 (4) Å	C ₂ - C ₁ - N ₁	115.9 (3)°
N ₁ - C ₉	1.343 (4) Å	C ₁ - N ₁ - C ₉	127.5 (3)°
C ₉ - O ₂	1.245 (4) Å	C ₆ - C ₁ - N ₁	123.7 (3)°
C ₉ - C ₁₀	1.488 (5) Å	N ₁ - C ₉ - O ₂	124.2 (3)°
C ₁₀ - N ₂	1.289 (5) Å	O ₂ - C ₉ - C ₁₀	118.8 (3)°
N ₂ - O ₃	1.396 (4) Å	N ₁ - C ₉ - C ₁₀	117.0 (3)°
C ₂ - O ₁	1.384 (4) Å	C ₉ - C ₁₀ - N ₂	119.5 (3)°
O ₁ - C ₇	1.448 (5) Å	C ₁₀ - N ₂ - O ₃	111.6 (3)°
C ₇ - C ₈	1.491 (7) Å	C ₁ - C ₂ - O ₁	114.5 (3)°
C ₃ - H ₁₆	1.020 (42) Å	C ₂ - O ₁ - C ₇	118.5 (3)°
C ₄ - H ₁₇	1.020 (50) Å	O ₁ - C ₇ - C ₈	106.9 (4)°
C ₅ - H ₁₈	0.954 (43) Å	C ₃ - C ₂ - O ₁	125.6 (3)°
C ₆ - H ₁₉	0.975 (41) Å	N ₂ - O ₃ - H ₂₂	96.9 (3)°
N ₁ - H ₂₀	0.901 (39) Å	H ₂₅ - C ₈ - H ₂₆	105. (5)°
C ₁₀ - H ₂₁	0.955 (49) Å	H ₂₅ - C ₈ - H ₂₇	114. (5)°
O ₃ - H ₂₂	1.027 (57) Å	H ₂₇ - C ₈ - H ₂₆	88. (3)°
C ₇ - H ₂₃	1.110 (56) Å	C ₂ - C ₃ - H ₁₆	112. (2)°
C ₇ - H ₂₄	0.974 (46) Å	C ₄ - C ₃ - H ₁₆	127. (2)°
C ₈ - H ₂₅	1.020 (69) Å	C ₃ - C ₄ - H ₁₇	128. (2)°
C ₈ - H ₂₆	0.894 (50) Å	C ₅ - C ₄ - H ₁₇	110. (2)°
C ₈ - H ₂₇	0.968 (56) Å	C ₄ - C ₅ - H ₁₈	121. (2)°
		C ₆ - C ₅ - H ₁₈	118. (2)°
		C ₅ - C ₆ - H ₁₉	120. (2)°
		C ₁ - C ₆ - H ₁₉	120. (2)°
		C ₁ - N ₁ - H ₂₀	114. (2)°
		C ₉ - N ₁ - H ₂₀	116. (2)°
		C ₉ - C ₁₀ - H ₂₁	120. (3)°
		N ₂ - C ₁₀ - H ₂₁	120. (3)°
		O ₁ - C ₇ - H ₂₃	103. (2)°
		C ₈ - C ₇ - H ₂₃	109. (2)°
		O ₁ - C ₇ - H ₂₄	103. (2)°
		C ₈ - C ₇ - H ₂₄	117. (2)°
		C ₇ - C ₈ - H ₂₅	120. (4)°
		C ₇ - C ₈ - H ₂₆	106. (3)°

1973) de 1.417 Å. Las distancias N₁—C₉ de 1.343 (4) Å y C₉—O₂ de 1.245 (4) Å son sensiblemente iguales a las halladas en la isonitrosoacetanilida (1.334 Å y 1.243 Å). Lo mismo podemos decir en el caso de la distancia N₂—O₃ (1.396 (4) Å y 1.390 Å en la

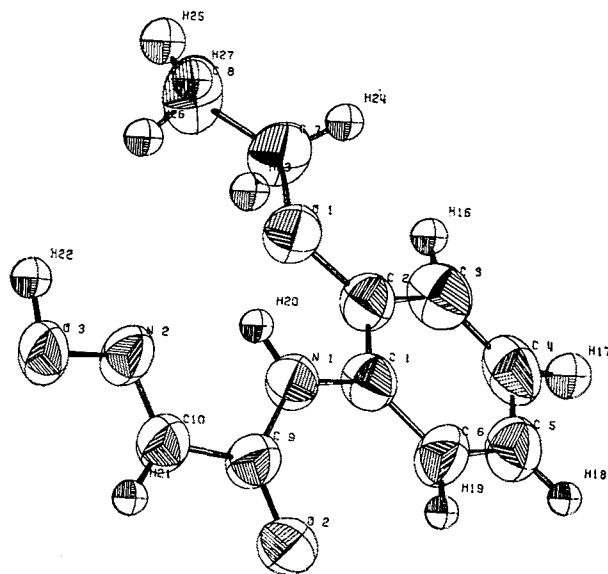


Fig. 4. — Molécula en perspectiva con sus elipsoides de agitación térmica.

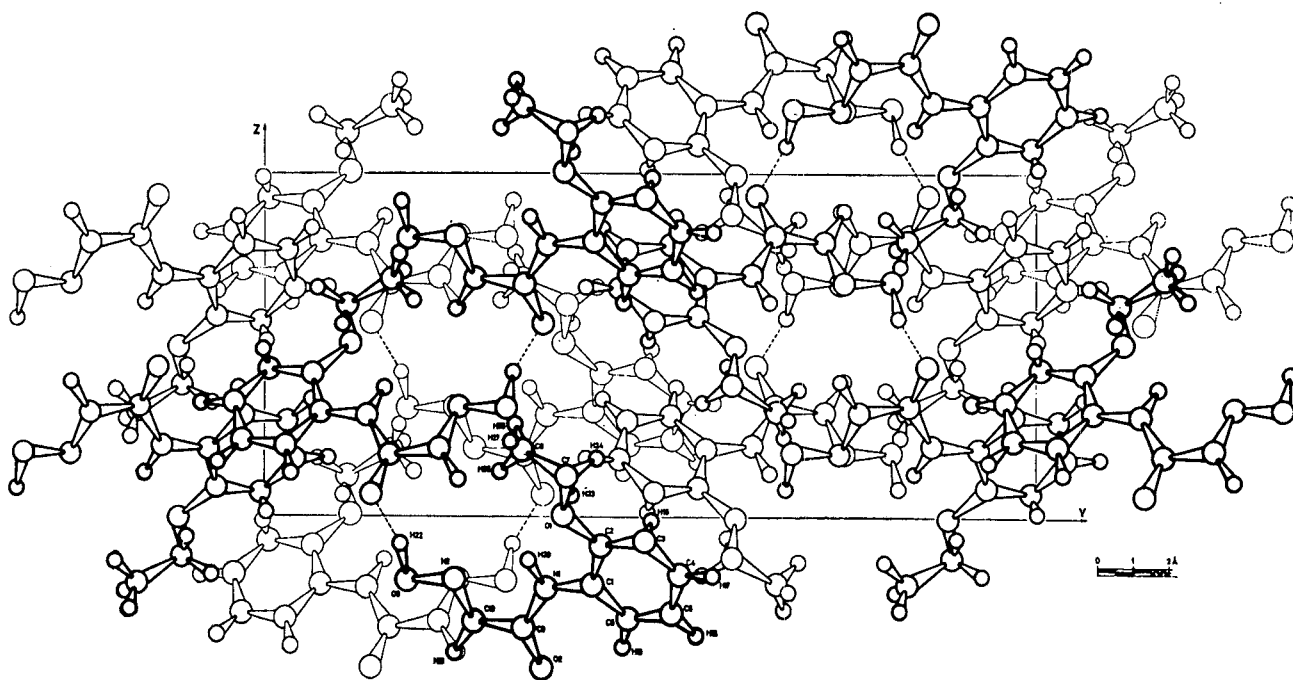


FIG. 5. — Proyección YZ del contenido de la celda elemental.

BIBLIOGRAFÍA

- AHMED, F. R. (1969): Crystallographic programs for a IBM 360 system. *National Research Council of Canada*.
- BOWEN, H. J. M. (1958): Tables of Interatomic distances and configuration in molecules and ions. *The Chem. Soc. London*.
- BRIANSÓ, J. L., MIRAVITLES, C., PLANA, F. y FONT-ALTABA, M. (1972): *Acta Geológica Hispánica*, VII, núm. 3, páginas 73-76.
- BRIANSÓ, J. L., MIRAVITLES, C. y FONT-ALTABA, M. (1972): *Acta Geológica Hispánica*, VII, núm. 3, págs. 77-82.
- BROWN, C. J. (1966): *Acta Cryst.*, 21, 442.
- BUSCARONS, F. y MENA, R. (1963): *Chim. Anal.*, vol. 4, número 2, 72-79.
- CHRISTOPH, G. G. y FLEISCHER, E. B. (1973): *Acta Cryst.*, B 29, 121.
- FONT-ALTABA, M. (1967): *A.S.T.M.* (17-1171).
- GERMAIN, G., MAIN, P. y WOLFSON, M. M. (1970): *Acta Cryst.*, B 26, 274.
- PAULING, L. (1945): *The nature of chemical bond*, Ithaca Cornell Univ. Press.
- WILSON, A. J. C. (1942): *Nature*. London, 150, 151.