

Estructura cristalina y molecular de la 4 Etoxi isonitrosoacetanilida*

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

RESUMEN

Esta estructura pertenece a la serie de las isonitrosoacetanilidas, serie que constituye una línea de investigación de la Sección de Cristalografía del C. S. I. C. de Barcelona. En ella el radical etoxi, sustituye al hidrógeno de posición PARA del anillo bencénico. La estructura fue resuelta por medio de la difracción de los rayos X y de la Adición Simbólica, Grupo espacial $P2_1/C$. Dimensiones de la celda elemental: $a = 11.788 \text{ \AA}$, $b = 9.999 \text{ \AA}$, $c = 8.895 \text{ \AA}$, $\beta = 100,35^\circ$, $Z = 4$.

SUMMARY

This structure is part of the isonitrosoacetanilide serie, this serie is a research field of the Crystallographic Department of the C. S. I. C. in Barcelona. In this structure the ethoxy group is in the PARA position of the benzene ring. This structure has been solved by X-Ray diffraction and direct methods. Space group: $P2_1/C$. Unit cell dimensions: $a = 11.788 \text{ \AA}$, $b = 9.999 \text{ \AA}$, $c = 8.895 \text{ \AA}$, $\beta = 100,35^\circ$, $Z = 4$.

INTRODUCCIÓN

La 4 etoxi isonitrosoacetanilida, $C_{10}H_{12}N_2O_3$ fue sintetizada en los laboratorios del Departamento de

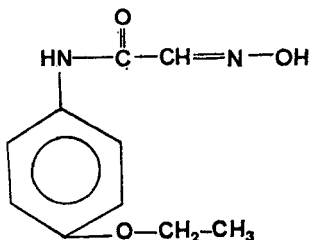


FIG. 1. — Fórmula desarrollada de la 4etoxi isonitrosoacetanilida.

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

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

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

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 fig. 1 damos la fórmula desarrollada del compuesto.

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 liqui-

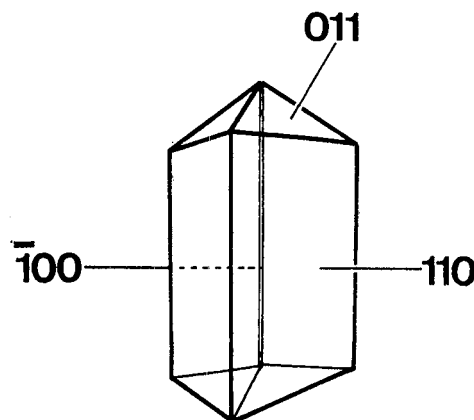


FIG. 2. — Cristal de 4 etoxi isonitrosoacetanilida,

dos 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 medio de una platina universal en fotomicroscopio Zeiss. (M. FONT-ALTABA 1967).

En la fig. 2 mostramos el dibujo de un cristal de 4 etoxi-isonitrosoacetanilida, la cara (110) se presenta como forma dominante y la (011) como subdominante.

La relación paramétrica morfológica es: 1,17895: 1:0,88950. En la fig. 3 damos la proyección estereográfica del cristal.

Todas las constantes físico-cristalográficas están resumidas en la tabla 1.

TABLA 1

Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Relación paramétrica morfológica	
Relación paramétrica estructural	1,1789: 1: 0,8895
<i>a</i>	11.788 Å
<i>b</i>	9.999 Å
<i>c</i>	8.895 Å
β	103,35°
<i>V</i>	1.031,11 Å ³
<i>Z</i>	4
λ (K α Cu)	1,54178 Å
<i>D_c</i>	1.308 g · cm ⁻³
<i>D_m</i>	1.310 g · cm ⁻³
Punto de fusión	201°C
Índices de refracción:	α : 1.671
	β : 1.692
	γ : 1.734
Signo óptico:	(—)
Plano de los ejes ópticos	(100)
α [100]	14°
Ángulo de los ejes ópticos	2 <i>V</i> = 72°

A partir de los cristales de 0,12 × 0,07 × 0,22 milímetros se calcularon los parámetros de la celda elemental sobre diagramas Weissenberg y a partir de un difractómetro automático de cristal único (Siemens A.E.D.).

Por medio de dicho difractómetro se recogieron las intensidades de 2.083 reflexiones, de las cuales se dieron por observadas 1.957. Se realizaron las correcciones de Lorentz-polarización. (No se estimó

necesaria la de absorción.) Los factores de temperatura (*B*) y de escala (*K*) resultaron ser de:

$$B \dots \dots \dots 3,89 \text{ \AA}^{-2}$$

$$K \dots \dots \dots 0,05$$

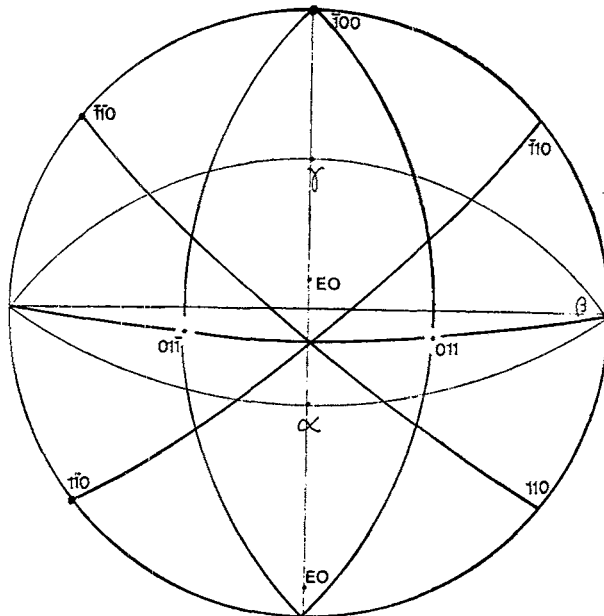


Fig. 3. — Proyección estereográfica de la 4 etoxi isonitrosoacetanilida.

DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA

La estructura cristalina fue determinada empleando métodos directos. La adición simbólica, se utilizó de acuerdo con los programas de la serie L. S. A. M., originales de GERMAIN, MAIN y WOOLFSON (1970). Se emplearon 499 $|E_{hkl}|$ con valor superior a 1,1224. En la tabla 2 damos la estadística de los E_{hkl} .

TABLA 2

$ E_{hkl} > 3$	0,53 %
$ E_{hkl} > 2$	4,37 %
$ E_{hkl} > 1$	21,76 %

Las reflexiones (221) (437) (383) nos fijan el origen. Los tres símbolos A, B, C correspondieron a las reflexiones:

$$A = (220) \quad B = (\bar{2}20) \quad C = (222)$$

El símbolo A interviene en 144 relaciones entre símbolos, el B en 1, y el C en 171, de los que se deduce que el símbolo B no juega papel alguno en la adición simbólica.

Los conjuntos de signos y sus probabilidades están expresados en la tabla 3.

TABLA 3

A	B	C	Criterios de probabilidad			
+	+	+	1.645,4	2.572,7	1.866	445
+	-	+	1.645,4	2.572,7	1.866	445
-	+	-	1.762,5	2.929,8	1.920	444
-	-	-	1.762,5	2.929,8	1.920	444
-	+	+	1.260,2	2.126,5	1.655	446
-	-	+	1.242,0	2.107,1	1.633	434
+	+	-	1.205,3	2.055,6	1.635	446
+	-	-	1.197,6	2.043,0	1.606	445

El conjunto de signos número 4 nos dio la solución, después de una síntesis tridimensional de Fourier.

AFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA

Cinco ciclos de afinamientos isotrópicos por mínimos cuadrados, nos dieron un índice R de: 14,27 %. Ocho nuevos ciclos anisotrópicos, incluyendo un test para eliminar reflexiones con un elevado porcentaje de error, nos redujeron el índice R a 7,12 % (con 1.814 reflexiones).

Un Fourier de diferencias nos permitió localizar los hidrógenos en una celda elemental.

Tres ciclos de afinamientos globales, con B_{iso} para los hidrógenos y anisotrópicos para los restantes átomos, nos hicieron descender el índice R a: 6,95 % incluyendo todas las reflexiones observadas (2.083 re-

TABLA 4

SIM	Nº	X/a	Y/b	Z/c	B _{iso}	B11	B22	B33	B12	B13	B23
C	1	0.30880 (31)	-0.02564 (36)	0.54272 (42)	2.50	0.00453 (25)	0.00657 (34)	0.00675 (43)	-0.00057 (63)	0.00165 (53)	0.00143 (48)
C	2	0.29585 (34)	0.02303 (42)	0.68462 (43)	2.87	0.00478 (28)	0.00895 (41)	0.00657 (46)	-0.00185 (70)	-0.00087 (57)	0.00251 (54)
C	3	0.20676 (36)	0.10915 (46)	0.69921 (45)	3.33	0.00554 (29)	0.00992 (44)	0.00807 (48)	-0.00350 (78)	-0.00005 (61)	-0.00430 (59)
C	4	0.12769 (33)	0.14657 (40)	0.56638(44)	2.99	0.00462 (27)	0.00797 (39)	0.00898 (51)	-0.00034 (71)	0.00139 (60)	0.00146 (51)
C	5	0.13902 (34)	0.09612 (45)	0.42661 (45)	3.23	0.00594 (31)	0.00942 (45)	0.00678 (49)	0.00203 (76)	0.00072 (62)	0.00400 (60)
C	6	0.23017 (35)	0.01090 (44)	0.41345 (44)	3.12	0.00575 (29)	0.00937 (45)	0.00632 (45)	0.00153 (75)	0.00146 (59)	0.00333 (56)
C	7	-0.04923 (38)	0.25917 (53)	0.46553 (54)	3.81	0.00623 (30)	0.01168 (55)	0.00975 (57)	0.00381 (90)	0.00067 (69)	0.00578 (70)
C	8	-0.13382 (50)	0.34805 (71)	0.52827 (69)	5.25	0.00896 (47)	0.01722 (85)	0.01400 (91)	-0.00079 (139)	0.00188 (107)	0.01406 (105)
C	9	0.43642 (29)	-0.17377 (34)	0.42211 (37)	2.28	0.00429 (23)	0.00538 (33)	0.00574 (41)	-0.00015 (58)	0.00123 (49)	-0.00010 (44)
C	10	0.52891 (31)	-0.27559 (36)	0.46991 (41)	2.50	0.00514 (26)	0.00670 (39)	0.00646 (43)	-0.00146 (63)	0.00048 (54)	0.00115 (48)
N	1	0.40117 (27)	-0.11718 (33)	0.54220 (34)	2.82	0.00501 (23)	0.00821 (33)	0.00622 (37)	0.00020 (58)	0.00142 (48)	0.00353 (44)
N	2	0.54683 (26)	-0.35693 (32)	0.36550 (34)	2.53	0.00426 (22)	0.00706 (31)	0.00730 (39)	0.00037 (55)	0.00067 (48)	0.00169 (41)
O	1	0.04202 (25)	0.23257 (35)	0.59167 (36)	3.83	0.00613 (22)	0.01184 (40)	0.01072 (41)	-0.00579 (64)	-0.00248 (50)	0.00785 (48)
O	2	0.39722 (25)	-0.15161 (28)	0.28744 (29)	2.91	0.00701 (23)	0.00788 (28)	0.00583 (32)	0.00090 (48)	0.00179 (44)	0.00340 (46)
O	3	0.63130 (26)	-0.45045 (31)	0.42259 (34)	3.51	0.00686 (23)	0.00944 (33)	0.00964 (40)	-0.00384 (59)	-0.00127 (50)	0.00759 (46)
H	12	0.3499 (59)	-0.0140 (66)	0.7793 (77)	3.71						
H	13	0.1927 (55)	0.1326 (65)	0.8096 (70)	3.71						
H	15	0.0795 (53)	0.1314 (67)	0.3542 (70)	3.71						
H	16	0.2389 (56)	-0.0451 (68)	0.3338 (77)	3.71						
H	21	0.4329 (56)	-0.1355 (67)	0.6458 (70)	3.71						
H	33	0.6214 (53)	-0.4963 (65)	0.3276 (75)	3.71						
H	110	0.5722 (54)	-0.3028 (64)	0.5794 (79)	3.71						
H	171	-0.0772 (57)	0.1554 (67)	0.4000 (73)	3.71						
H	172	-0.0145 (53)	0.2919 (66)	0.3645 (74)	3.71						
H	181	-0.1169 (52)	0.4147 (66)	0.5451 (72)	3.71						
H	182	-0.1974 (54)	0.3510 (68)	0.5067 (70)	3.71						
H	183	-0.1240 (58)	0.2737 (65)	0.6092 (72)	3.71						

flexiones). En la tabla 4 damos las coordenadas de los átomos y sus parámetros de agitación térmica.

DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA

A partir de los parámetros atómicos, calculamos todas las distancias intramoleculares, puentes de hidrógeno y ángulos de enlace, que se encuentran en la tabla 5.

TABLA 5

DISTANCIAS INTRAMOLECULARES Y ÁNGULOS DE ENLACE

C ₁ - C ₂	1.387 (5) Å	C ₆ - C ₁ - C ₂	119.5 (3)°
C ₂ - C ₃	1.383 (6) Å	C ₁ - C ₂ - C ₃	121.1 (3)°
C ₃ - C ₄	1.414 (5) Å	C ₂ - C ₃ - C ₄	118.8 (3)°
C ₄ - C ₅	1.370 (5) Å	C ₃ - C ₄ - C ₅	120.0 (3)°
C ₅ - C ₆	1.394 (6) Å	C ₄ - C ₅ - C ₆	120.4 (3)°
C ₁ - N ₁	1.424 (4) Å	C ₅ - C ₆ - C ₁	120.0 (3)°
N ₁ - C ₉	1.340 (4) Å	C ₃ - C ₄ - O ₁	114.8 (3)°
C ₆ - C ₁	1.387 (5) Å	O ₁ - C ₄ - C ₅	125.1 (3)°
C ₉ - O ₂	1.222 (4) Å	C ₄ - O ₁ - C ₇	117.2 (3)°
C ₉ - C ₁₀	1.496 (5) Å	O ₁ - C ₇ - C ₈	105.7 (4)°
C ₁₀ - N ₂	1.281 (4) Å	C ₁ - N ₁ - C ₉	128.6 (3)°
N ₂ - O ₃	1.393 (4) Å	N ₁ - C ₉ - O ₂	125.9 (3)°
C ₄ - O ₁	1.377 (5) Å	N ₁ - C ₉ - C ₁₀	112.2 (3)°
O ₁ - C ₇	1.429 (5) Å	O ₂ - C ₉ - C ₁₀	121.7 (3)°
C ₇ - C ₈	1.517 (8) Å	C ₉ - C ₁₀ - N ₂	115.8 (3)°
C ₂ - H ₁₂	1.02 (6) Å	C ₁₀ - N ₂ - O ₃	111.4 (3)°
C ₃ - H ₁₃	1.05 (6) Å	C ₆ - C ₁ - N ₁	124.2 (3)°
C ₅ - H ₁₅	0.93 (6) Å	C ₂ - C ₁ - N ₁	116.1 (3)°
C ₆ - H ₁₆	0.92 (6) Å	C ₁ - C ₂ - H ₁₂	118. (4)°
N ₁ - H ₂₁	0.94 (6) Å	C ₃ - C ₂ - H ₁₂	121. (4)°
O ₃ - H ₃₃	0.94 (6) Å	C ₂ - C ₃ - H ₁₃	119. (6)°
C ₁₀ - H ₁₁₀	1.04 (6) Å	C ₄ - C ₃ - H ₁₃	122. (3)°
C ₇ - H ₁₇₂	1.10 (6) Å	C ₄ - C ₅ - H ₁₅	107. (4)°
C ₇ - H ₁₇₁	1.20 (6) Å	C ₆ - C ₅ - H ₁₅	132. (4)°
C ₈ - H ₁₈₁	0.70 (6) Å	C ₅ - C ₆ - H ₁₆	129. (4)°
C ₈ - H ₁₈₂	0.74 (6) Å	C ₁ - C ₆ - H ₁₆	108. (4)°
C ₈ - H ₁₈₃	1.02 (6) Å	C ₁ - N ₁ - H ₂₁	106. (4)°
		C ₉ - N ₁ - H ₂₁	124. (4)°
		C ₉ - C ₁₀ - H ₁₁₀	130. (4)°
		N ₂ - C ₂ - H ₁₁₀	113. (4)°
		N ₂ - O ₃ - H ₃₃	92. (4)°
		O ₁ - C ₇ - H ₁₇₁	108. (3)°
		C ₈ - C ₇ - H ₁₇₁	123. (3)°
		H ₁₇₁ - C ₇ - H ₁₇₂	88. (4)°
		O ₁ - C ₇ - H ₁₇₂	111. (3)°
		C ₈ - C ₇ - H ₁₇₂	119. (3)°
		C ₇ - C ₈ - H ₁₈₁	117. (5)°
		C ₇ - C ₈ - H ₁₈₂	129. (5)°
		C ₇ - C ₈ - H ₁₈₃	81. (5)°
		H ₁₈₁ - C ₈ - H ₁₈₂	104. (7)°
		H ₁₈₁ - C ₈ - H ₁₈₃	123. (7)°
		H ₁₈₂ - C ₈ - H ₁₈₃	101. (7)°

Las moléculas del 4 etoxi isonitrosoacetanilida están ligadas por medio de dos puentes de hidrógeno. Dichos puentes quedan establecidos entre:

$$\begin{aligned} N_1-H_{21} \text{ (i)} \dots N_2 \text{ (iii)} &= 3.076 \text{ (4) } \text{Å} \\ O_3-H_{33} \text{ (ii)} \dots O_2 \text{ (i)} &= 2.723 \text{ (4) } \text{Å} \end{aligned}$$

siendo: (i) = x, y, z (ii) = 1-x, 1/2 + y, 1/2-z (iii) = x, y + 1/2, 1/2 + z

El enlace que encontramos en el caso de la isonitrosoacetanilida establecido entre N-H ... O, aquí lo encontramos establecido entre nitrógenos de moléculas vecinas deducidas una de otra por el plano de deslizamiento C.

En cuanto al enlace O-H ... O, es el constante en todas las estructuras de la serie resueltas hasta el momento presente.

isonitrosoacetanilida	2.743 Å
2 etoxi iso. acetanilida	2.675 Å
4 etoxi iso. acetanilida	2.723 Å

Los átomos de la presente estructura, definen tres planos medios moleculares.

Plano 1. — Queda determinado por los átomos del anillo bencénico. Su ecuación es la siguiente:

$$0,6076 X + 0,7829 Y - 0,1339 Z - 0,8416 = 0$$

Las distancias de todos los átomos al plano que definen no sobrepasan las 35 milésimas.

Plano 2. — Lo constituyen los tres átomos del grupo etoxi. La ecuación es:

$$0,5463 X + 0,8087 Y - 0,2180 Z - 0,4909 = 0$$

Plano 3. — Queda formado por los átomos del grupo isonitroso acetyl. Su ecuación:

$$0,7607 X + 0,6489 Y - 0,0159 Z - 2,1800 = 0$$

Las distancias de los átomos al plano son:

N ₁	-0,0810 (22)
N ₂	-0,0858 (21)
O ₂	0,0138 (19)
O ₃	-0,0192 (21)
C ₉	0,0299 (24)
C ₁₀	0,1424 (25)

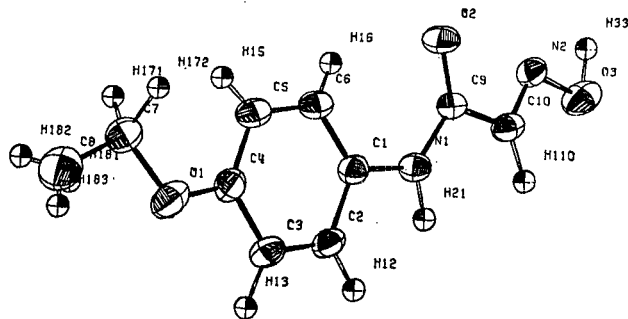


FIG. 4. — Perspectiva de una molécula con los elipsoides de agitación térmica de los átomos.

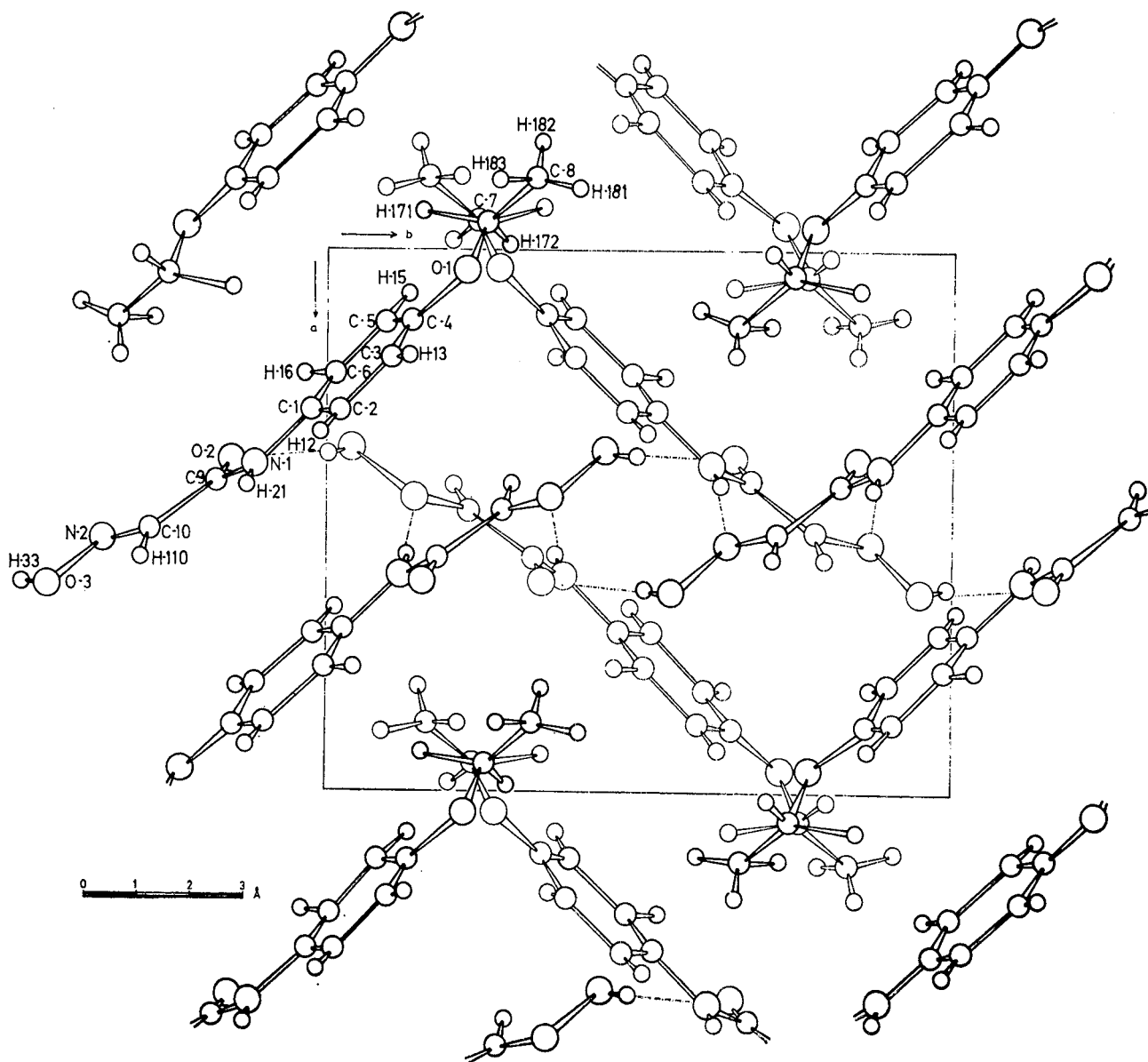


FIG. 5. — Proyección XY del contenido de una celda elemental.

