

## Estretura cristalina y molecular de la 3 metil-n etil isonitroso acetanilida

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

### RESUMEN

Se presenta la estructura cristalina y molecular de la 3 metil N-etil isonitrosoacetanilida, que corresponde al cuarto miembro de la serie de las isonitrosoacetanilidas cuya estructura ha sido resuelta por medio de la difracción de rayos-X y el empleo de métodos directos. Cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial  $P 2_1/a$ . Parámetros de su celda elemental  $a_0 = 15.36 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 7.49 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 10.59 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.4^\circ$   $Z = 4$ .

### RÉSUMÉ

La structure cristalline et moléculaire de la 3 methyl N-ethyl isonitrosoacétanilide c'est la quatrième structure de la serie des isonitrosoacetanilides. Elle a été résolue par la difraction des rayons X et de l'addition symbolique. Elle cristallise dans le système monoclinique de groupe spatial  $P 2_1/a$ . Les paramètres de la maille sont:  $a_0 = 15.36 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 7.49 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 10.59 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.4^\circ$ ,  $Z = 4$ .

### INTRODUCCIÓN

El presente compuesto, cuya fórmula química es  $C_{11}H_{14}N_2O_2$ , fue sintetizado en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Barcelona. El producto fue purificado mediante cristalización en etanol después de ebullición en carbón activo. Como todos los otros miembros de esta familia, presenta propiedades analíticas específicas para el paladio y cobalto, entre otros.

En la figura 1 damos la fórmula desarrollada del compuesto.

### CONSTANTES CRISTALOGRAFICAS

Para la obtención de monocristales se disolvió polvo cristalino en etanol, y se procedió a un proceso de evaporación lento a  $5^\circ\text{C}$ .

Con los cristales obtenidos se hizo el estudio mor-

fológico, óptico y roentgenográfico, como paso previo a la determinación de la estructura cristalina.

Los índices de refracción se determinaron por inmersión de cristales orientados, según las direcciones principales de vibración, en series de líquidos de índices de refracción conocidos, Cargille, cuyos incrementos eran de 0,002. Temperatura ambiente:  $23^\circ\text{C}$ .

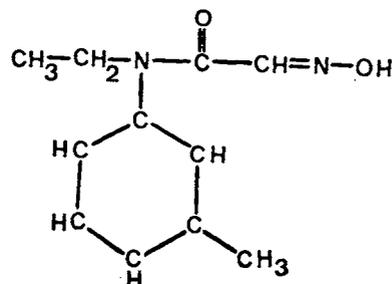


FIG. 1. — Fórmula desarrollada de la 3 Metil N-etil Isonitrosoacetanilida.

Las demás constantes ópticas se determinaron por medio de una platina universal de fotomicroscopio Zeiss (M. FONT-ALTABA, 1966).

Los cristales del 3 metil N-etil isonitrosoacetanilida presentan formas compuestas de prisma de tercera especie y de tercer pinacoide. En la figura 2 tenemos representado uno de dichos cristales.

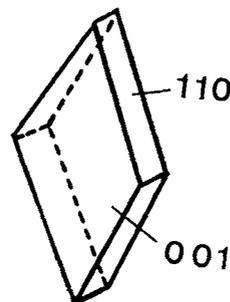


FIG. 2. — Cristal de 3 Metil N-etil Isonitrosoacetanilida.

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

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

En la tabla 1 quedan recogidas las constantes físico-cristalográficas del compuesto.

TABLA 1

Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/a$
Relación parám. estruc.	2,0507:1:1,4138
$a_0$	15,36 Å
$b_0$	7,49 Å
$c_0$	10,59 Å
$\beta$	108,4°
vol.	1157,3 Å <sup>3</sup>
Z	4
$\lambda$ K $\alpha$ Cu	1,5418 Å
Dm	1,196 g/cm <sup>-3</sup>
Punto de fusión	147°C
Índices de refr.	$\alpha = 1,554$ $\beta = 1,590$ $\gamma = 1,660$
Signo óptico	(+)
Ángulo ejes ópticos	2V = 70°

El espectro de difracción del monocristal fue obtenido por medio de un difractómetro automático Siemens. De un total de 2.302 reflexiones, 124 quedaron excluidas por considerarse inobservadas.

De una estadística de Wilson se obtuvieron el factor de escala y el factor global de temperatura, K y B respectivamente.

K . . . . .	0,2615
B . . . . .	5,38 Å <sup>-2</sup>

DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA

La estructura fue resuelta aplicando el programa L.S.A.M. (GERMAIN, MAIN y WOOLFSON, 1971). Las reflexiones con  $E \geq 1,30$  (499 en número) fueron seleccionadas en los análisis de las fases y en la consecución de un mapa tridimensional de  $\pm E$ .

TABLA 2

Distribución estadística de $E_{hkl}$	
$ E  \geq 3$	0,56 %
$ E  \geq 2$	5,65 %
$ E  \geq 1$	27,72 %

El origen quedó establecido por medio de las siguientes reflexiones:

$$(11. 2. 3.) \quad (\bar{1}0. 4. 1.) \quad (3.1.0)$$

los tres símbolos (A, B, C) fueron dados a las reflexiones:

$$A \quad (422) \quad B \quad (\bar{3}. 1. 0.) \quad C \quad (\bar{1}3. 3.1)$$

En la tabla 3 damos los cuatro conjuntos de signos con sus respectivos criterios de probabilidad.

TABLA 3

A	B	C	Criterios de probabilidad			
—	+	—	1670	2836	1874	429
—	—	—	1670	2836	1874	429
+	+	—	1363	2325	1715	431
—	+	+	1229	2101	1629	430

El primer conjunto de signos fue el que nos dio la solución de la estructura.

AFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA

Los parámetros atómicos fueron afinados por medio de mínimos cuadrados, empleando bloques diagonales (3 × 3, 6 × 6).

Una vez afinados anisotrópicamente los átomos de C, N, O hasta un índice R = 11,91 %, procedimos a realizar una síntesis tridimensional de Fourier con los valores  $F_{obs} - F_{cal}$ . En dicho Fourier localizamos los átomos de hidrógeno de las moléculas. Afinando isotrópicamente los H y anisotrópicamente los átomos restantes, llegamos a un índice R = 7,97 % con 1.573 reflexiones y de R = 10,59 % con el total, es decir, 2.178. En la tabla 4, damos los parámetros atómicos de una de las moléculas.

DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA

Las distancias interatómicas, los ángulos entre enlaces, el cálculo de los posibles puentes de hidrógeno y los planos medios moleculares se realizaron a partir de las coordenadas atómicas.

En la tabla 5 recogemos las distancias y ángulos entre enlaces.

La molécula de la 3 metil N-etil isonitrosoacetanilida, está contenida en tres planos medios moleculares, cuyas respectivas ecuaciones son:

TABLA 4

COORDENADAS ATOMICAS

átomos	x/a (σ)	y/b (σ)	z/c (σ)
C1	0.41598(16)	0.26133(34)	0.23512(29)
C2	0.41353(21)	0.20571(43)	0.11309(34)
C3	0.34339(29)	0.08425(48)	0.04067(38)
C4	0.28171(23)	0.03145(51)	0.10696(52)
C5	0.28366(27)	0.08405(54)	0.22850(52)
C6	0.36043(21)	0.20270(54)	0.29209(47)
N7	0.48473(14)	0.38460(29)	0.30983(24)
O8	0.57153(16)	0.33597(36)	0.37715(25)
O9	0.62894(14)	0.44773(29)	0.43455(26)
C10	0.59384(17)	0.14462(38)	0.37849(28)
N11	0.67694(14)	0.10177(31)	0.43133(23)
O12	0.69105(14)	-0.07803(30)	0.42870(25)
C13	0.45892(24)	0.87319(43)	0.30527(41)
C14	0.47214(39)	0.66719(57)	0.18631(54)
C15	0.34202(46)	0.01929(81)	-0.09041(57)
H16	0.4586 (22)	0.2322 (46)	0.0751 (32)
H17	0.3326 (19)	-0.1433 (47)	-0.1125 (29)
H18	0.4085 (24)	0.0701 (48)	-0.1232 (34)
H19	0.2909 (25)	0.0785 (47)	-0.1451 (35)
H20	0.2291 (25)	-0.0720 (47)	0.0450 (34)
H21	0.2264 (26)	0.0103 (46)	0.2356 (37)
H22	0.3528 (21)	0.2685 (46)	0.3931 (31)
H23	0.5470 (26)	0.0520 (47)	0.3529 (35)
H24	0.7541 (25)	-0.0875 (46)	0.4618 (33)
H25	0.4958 (23)	0.6285 (48)	0.3938 (34)
H26	0.3890 (23)	0.5940 (46)	0.3120 (34)
H27	0.4109 (21)	0.6280 (51)	0.0925 (32)
H28	0.4784 (21)	0.8066 (47)	0.2059 (32)
H29	0.5212 (22)	0.6151 (46)	0.1713 (31)

TABLA 5(a)

D I S T A N C I A S

C1 - C2	1.347(4)	C2 - H16	0.925(36)
C2 - C3	1.433(5)	C4 - H20	1.161(37)
C3 - C4	1.403(6)	C5 - H21	1.060(41)
C4 - C5	1.337(7)	C6 - H22	1.168(32)
C5 - C6	1.363(6)	C10 - H23	0.973(39)
C6 - C1	1.398(5)	O12 - H24	0.923(39)
C1 - N7	1.437(3)	C13 - H25	1.018(35)
N7 - C8	1.348(3)	C13 - H26	1.110(38)
C8 - O9	1.228(3)	C14 - H27	1.168(39)
C8 - C10	1.473(4)	C14 - H28	1.063(36)
C10 - N11	1.262(4)	C14 - H29	0.906(36)
N11 - O12	1.366(3)	C15 - H17	1.240(36)
N7 - C13	1.464(4)	C15 - H18	1.239(39)
C13 - C14	1.512(7)	C15 - H19	0.928(38)
C5 - C15	1.465(7)		

TABLA 5(b)

A N G U L O S

C2 - C1 - C6	120.7 (3)
C2 - C1 - N7	121.3 (3)
C6 - C1 - N7	117.9 (3)
C1 - C2 - C3	119.8 (3)
C2 - C3 - C4	115.1 (4)
C2 - C3 - C15	120.1 (4)
C4 - C3 - C15	124.8 (4)
C3 - C4 - C5	125.8 (4)
C4 - C5 - C6	116.9 (4)
C1 - C6 - C5	121.6 (4)
C1 - N7 - C8	123.3 (2)
C8 - N7 - C13	119.4 (2)
C1 - N7 - C13	117.2 (2)
N7 - C8 - O9	120.8 (2)
O9 - C8 - C10	122.0 (2)
N7 - C8 - C10	117.1 (2)
C8 - C10 - N11	115.8 (2)
C10 - C11 - O12	112.7 (2)
C14 - C13 - N7	111.7 (3)
C1 - C2 - H16	123 (2)
C3 - C2 - H16	116 (2)
C3 - C4 - H20	111 (2)
C5 - C4 - H20	123 (2)
C4 - C5 - H21	98 (2)
C6 - C5 - H21	144 (2)
C5 - C6 - H22	122 (2)
C1 - C6 - H22	116 (2)
N11 - C10 - H23	120 (2)
C8 - C10 - H23	123 (2)
N11 - O12 - H24	103 (2)
N7 - C13 - H25	107 (2)
C14 - C13 - H25	113 (2)
H26 - C13 - H25	99 (3)
C14 - C13 - H26	112 (2)
N7 - C13 - H26	113 (2)
C13 - C14 - H27	108 (2)
C13 - C14 - H28	109 (2)
H27 - C14 - H28	114 (2)
C13 - C14 - H29	106 (2)
H27 - C14 - H29	103 (3)
H28 - C14 - H29	115 (3)

Plano 1: Definido por los 6 átomos de carbono del anillo bencénico

$$-0,4910 X + 0,7687 Y - 0,4099 Z + 2,2105 = 0$$

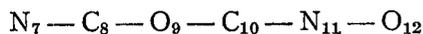
las distancias de los carbonos a dicho plano y sus desviaciones estándar son:

Átomos	D	d.S.
C <sub>1</sub>	-0,0042	(26)
C <sub>2</sub>	-0,0040	(33)
C <sub>3</sub>	0,0049	(39)
C <sub>4</sub>	0,0021	(41)
C <sub>5</sub>	-0,0105	(48)
C <sub>6</sub>	0,0116	(41)

Plano 2: De ecuación:

$$0,5261 X - 0,1407 Y - 0,8387 Z + 3,4276 = 0$$

y definido por los átomos:



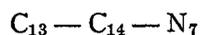
las distancias y sus desviaciones respecto al plano se recogen a continuación:

Átomos	D	d.S.
N <sub>7</sub>	0,0264	(24)
C <sub>8</sub>	-0,0092	(25)
O <sub>9</sub>	-0,0121	(25)
C <sub>10</sub>	-0,0442	(28)
N <sub>11</sub>	0,0439	(23)
O <sub>12</sub>	-0,0048	(25)

Plano 3: La expresión de su ecuación es:

$$-0,8546 X - 0,5016 Y - 0,1345 Z - 0,2347 = 0$$

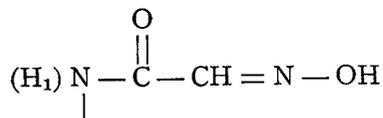
Deducida a partir de las coordenadas de los siguientes átomos:



Los ángulos entre los planos medios moleculares son:

Entre plano 1 y plano 2 . . .	91°
Entre plano 1 y plano 3 . . .	85°
Entre plano 3 y plano 2 , , ,	105°

De lo anteriormente expuesto se deduce, por el hecho de sustituir el H<sub>1</sub> del grupo activo:



por el radical etil, que la molécula sufre un cambio en su estructura, puesto que tomando como eje de rotación molecular el enlace C<sub>1</sub>—N<sub>7</sub>, el radical activo (N<sub>7</sub>—C<sub>8</sub>—O<sub>9</sub>—C<sub>10</sub>—N<sub>11</sub>—O<sub>12</sub>) se sitúa en un plano medio (plano 2) que forma 91° con el plano medio del anillo bencénico, es decir, ambos grupos se encuentran en planos perpendiculares entre sí. Por otro lado, el grupo etil girando alrededor del eje N<sub>7</sub>—C<sub>13</sub>, se sitúa casi perpendicular a los planos medios 1 y 3 (85° y 105° respectivamente).

Todas las moléculas de la serie de las isonitrosoacetanilidas estudiadas hasta ahora (isonitrosoacetanilida, 2 etoxi y 4 etoxi isonitrosoacetanilida) eran prácticamente planas, característica que queda interrumpida en la presente estructura y que testifica la importancia de las sustituciones de H<sub>1</sub> por otros radicales en la arquitectura de estas moléculas.

Las moléculas del 3 metil N-etil isonitrosoacetanilida se enlazan mediante puentes de hidrógeno establecidos entre:



siendo (i) = 3/2 - X, 1/2 + Y, 1 - Z; (ii) = x, y, z.

La distancia del puente es de 2.692 (3) Å.

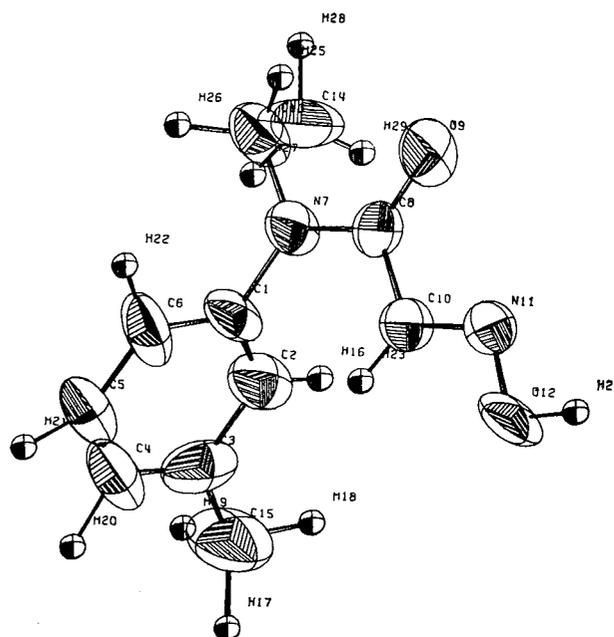


Fig. 3.—O. R. T. E. P. de una molécula con sus elipsoides de agitación térmica.

CompuCheck Mutual

CompuCheck Mutual

Table with multiple columns containing numerical data, likely representing financial or statistical information. The table is organized into several sections, each with a header like 'CompuCheck Mutual' and 'CompuCheck Mutual'. The data is presented in a grid format with various numerical values and some text labels.



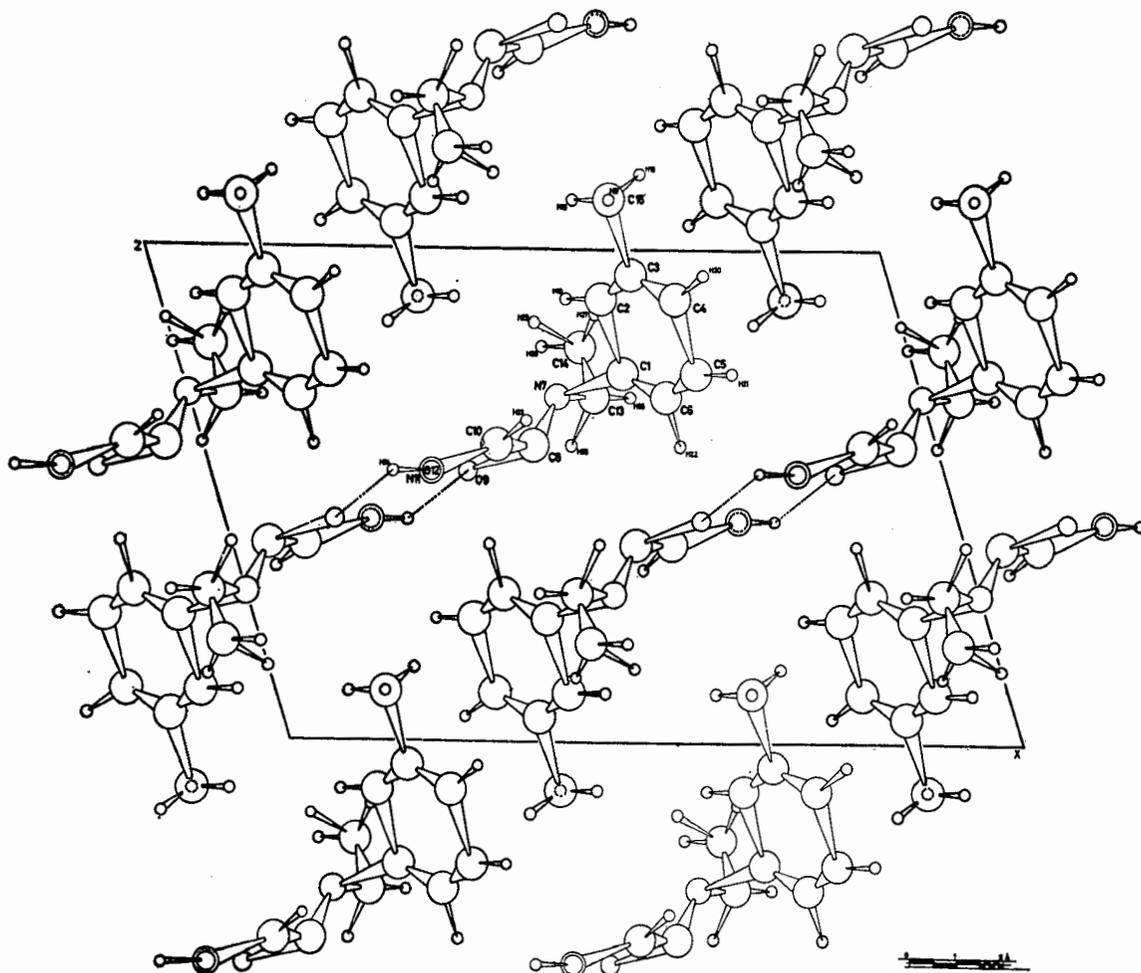


FIG. 4. — Proyección XZ del contenido de una celda elemental.

Este puente es constante dentro de los distintos miembros de la serie:

isonitrosoacetanilida . . . . .	2.743 Å
2 etoxi iso. acet. . . . .	2.675 Å
4 etoxi iso. acet. . . . .	2.723 Å
3 metil N-etil iso. acet. . . . .	2.693 Å

Acompañamos el presente trabajo de las figuras 3 y 4. En la primera tenemos representada una unidad molecular con los elipsoides de la agitación térmica de sus átomos. En la segunda la proyección, sobre el plano XZ, del contenido de una celda elemental.

Finalmente, en la tabla 6 damos los valores de  $F_{obs}$  y  $F_{cal}$ , una vez afinada la estructura.

Los autores del trabajo, agradecen al profesor F. Buscarons el habernos facilitado muestras cristalinas del compuesto y al profesor R. Gay las facilidades para la obtención del espectro de difracción de rayos X de un cristal por medio del difractor

automático del Departamento de Cristalografía de la Universidad de Talence (Francia).

#### BIBLIOGRAFÍA

1. BRIANSÓ, J. L., MIRAVITLES, C., FONT-ALTABA, M., DECLERCQ, J. P., and GERMAIN, G. (1973): *Crystal. Struct. Commun.*, 2, 319.
2. BRIANSÓ, J. L., MIRAVITLES, C., FONT-ALTABA, M. (1972): *Acta Geol. Hisp.* (1972), 7 (3): 73-76.
3. BRIANSÓ, J. L., MIRAVITLES, C., PLANA, F., FONT-ALTABA (1973): *Acta Geol. Hisp.*, 3 (2): 35-41.
4. BRIANSÓ, J. L., MIRAVITLES, C., PLANA, F., FONT-ALTABA (1973): *Cryst. Struct. Comm.*, 2, 551.
5. FONT-ALTABA, M. (1966): A. S. T. M., 20-1.771.
6. GERMAIN, G., MAIN, P., WOOLFSON, M. M. (1971): *Acta Cryst.*, A 27, 368.
7. MIRAVITLES, C., LACASTA, F., BRIANSÓ, J. L., PLANA, F. (1973): *Acta Geol. Hisp.*, 8 (2): 33-34.
8. PLANA, F., MIRAVITLES, C., BRIANSÓ, J. L., FONT-ALTABA M. (1973): *Acta Geol. Hisp.*, 8 (2): 42-48.
9. PLANA, F., MIRAVITLES, C., BRIANSÓ, J. L., FONT-ALTABA, M. (1973): *Cryst. Struct. Comm.*, 2, 573.
10. PLANA, F., BRIANSÓ, J. L., MIRAVITLES, C., FONT-ALTABA, M. (1973): *Cryst. Struct. Comm.*, 2, 613.

Recibido para su publicación diciembre 1973