

## Estructura cristalina y molecular de la 2-Cloro Isonitrosoacetanilida

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

### RESUMEN

En este trabajo se presenta la estructura cristalina y molecular de la 2-cloro isonitrosoacetanilida, derivado de la isonitrosoacetanilida, serie que constituye una línea de investigación de la Sección de Cristalografía del C.S.I.C. de Barcelona. La estructura ha sido resuelta por difracción de rayos X. Las dimensiones de la celda elemental son:  $a_0 = 9.856 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 9.959 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 9.511 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101,9^\circ$ ,  $V = 913,5 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ , y su grupo espacial  $P2_1/a$ .

### SUMMARY

In this paper, the crystal and molecular structure of the 2-chloro isonitrosoacetanilide has been solved by means of the X-ray diffraction and the direct methods. This compound is a isonitrosoacetanilide derivative. This serie is a research field of de Crystallographic Department of the C.S.I.C. in Barcelona. The unit cell dimensions are:  $a = 9.856 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.959 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.511 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101,9^\circ$ , space group is  $P2_1/a$ ;  $V = 913,5 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ .

### INTRODUCCIÓN

La 2-Cloro isonitrosoacetanilida,  $C_8 H_7 N_2 O_2 Cl$ , 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 del cobalto (BUSCARONS, F. and JULBE,

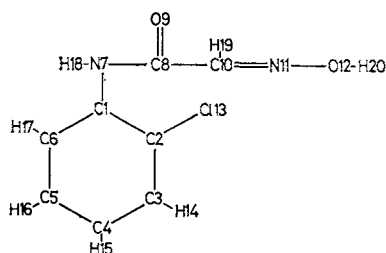


Fig. 1. — Fórmula desarrollada de la 2-cloro isonitrosoacetanilida.

\* Sección de Cristalografía del Instituto "Jaime Almera" del C.S.I.C. Barcelona y Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias, Universidad de Barcelona.

E., 1963). En la figura 1 damos la fórmula desarrollada del compuesto.

La determinación de la estructura cristalina, la configuración molecular y los enlaces son de gran interés en el estudio cristaloquímico de los derivados de la isonitrosoacetanilida.

### CONSTANTES CRISTALOGRÁFICAS

Los cristales fueron obtenidos y purificados a temperatura ambiente por medio de evaporación de una solución de polvo cristalino en etanol. En dichos cristales se efectuó el estudio morfológico, óptico y roentgenográfico previo a la determinación estructural. El diagrama de polvo fue interpretado según los resultados obtenidos por diagramas Weissenberg (M. FONT-ALTABA, 1967). Las constantes físico-cristalográficas se encuentran resumidas en la tabla 1.

TABLA 1

Sistema cristalino	Monoclónico
Grupo espacial	$P 2_1/a$
Relación paramétrica estructural	: 0.98965 : 1 : 0.95501
a	9.856 $\text{\AA}$
b	9.959 $\text{\AA}$
c	9.511 $\text{\AA}$
$\beta$	$101.9^\circ$
V	913.5 $\text{\AA}^3$
Z	4
$\lambda$ ( $K\alpha$ Mo)	0.7107 $\text{\AA}$
$D_c$	1.4424 g. $\text{cm}^{-3}$
Índices de refracción	$\alpha$ : — $\beta$ : $> 1.700$ $\gamma$ : $> 1.700$
Signo óptico	(—)
Ángulo de los ejes ópticos	$2V = 51^\circ$

A partir de los cristales de  $1,2 \times 0,4 \times 0,03$  mm. se calcularon los parámetros de la celda elemental y su grupo espacial sobre diagramas Weissenberg y se afinaron los parámetros a partir de un difractor automático de cristal único (Philips).

Se obtuvieron en el difractor automático, utilizando la radiación  $K\alpha$  del Mo, 1.614 reflexiones independientes, de las cuales 238 fueron consideradas como inobservadas. Dichas intensidades se corrigieron por Lorentz-polarización y fueron interpoladas en los factores de difusión atómica. No se ha creído necesaria la corrección de absorción. Las intensidades han sido llevadas a escala absoluta por el método estadístico de WILSON (1942), obteniéndose como factor global de temperatura y como factor de escala los siguientes (tabla 2):

TABLA 2

Factor global de temperatura (B) . . .	3.92 $\text{\AA}^{-2}$
Factor de escala (K) . . . . .	1.4104

Se han calculado los factores de estructura normalizados, cuya distribución estadística puede verse en la tabla 3. Dicha distribución es próxima a la teórica dada por KARLE, DRAGONETTE y BRENNER (1965).

TABLA 3

Valor medio de $ E $ hkl	0.7626
Valor medio de $ E^2 $ hkl	0.9906
Valor medio de $ E^2 - 1 $ hkl	1.0000
N.º de reflexiones con valor de $ E  > 3$	0.68 %
N.º de reflexiones con valor de $ E  > 2$	4.21 %
N.º de reflexiones con valor de $ E  > 1$	29.49 %

#### DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA

Los signos de las fases se han determinado por métodos directos utilizando la adición simbólica y empleando el programa L.S.A.M. (GERMAIN, G., MAIN, P. y WOOLFSON, M., 1970). A partir de 475 valores de  $|E|$  hkl de valor superior a 1.00, se han generado los triples productos según la relación de SAYRE (1951), obteniéndose 3.680 relaciones, de las cuales retenemos únicamente 2.000.

El origen se ha determinado otorgando un signo positivo a tres reflexiones; y tres símbolos alfabéticos a tres reflexiones más, que respetando las reglas de fijación del origen constituyen el conjunto de reflexiones base, o de punto de partida (Tabla 4).

TABLA 4

hkl	$ E $	N.º	Signo o símbolo
181	3.43	64	+
202	3.38	86	B
625	4.06	263	+
555	4.13	281	+
427	3.33	363	C
357	4.20	380	A

A partir de dichas reflexiones base, que fijan el origen, se han determinado, por un proceso de adición simbólica, los signos de todas las reflexiones y sus probabilidades (WOOLFSON, 1970). La relación entre los signos de aparición más frecuente puede verse en la Tabla 5.

TABLA 5

N.º	Símbolo	Ecuación	Probabilidad
1	AB	$S_1$	1.0000
2	B	$S_2$	0.0000
3	BC	$S_2$	1.0000
4	A	$S_4$	0.0000
5	AC	$S_3$	1.0000
6	C	$S_6$	0.0009
7	ABC	$S_7$	0.0407

De la consideración de las 6 primeras ecuaciones se deduce la siguiente solución (Tabla 6).

TABLA 6

A = - $S_1 S_2$
B = - $S_2$
C = - $S_2 S_3$

Finalmente tenemos pues que el número de símbolos resueltos es de tres, y el número de conjuntos generados, como solución para todas las reflexiones deducidas a partir de las ecuaciones anteriores, es de cuatro. Se han aceptado los signos cuya probabilidad es mayor que 0.8; en la Tabla 7 se encuentran los cuatro conjuntos de soluciones posibles.

TABLA 7

N.º	$S_1 S_2 S_3$	a b c	Criterios de probabilidad		N.º relaciones	N.º signos
1	---	+++	1.921	4.189	1986	399
2	--+	+++	1.921	4.189	1986	399
3	+++	+++	1.575	3.497	1796	393
4	+--	+++	1.542	3.500	1780	397

El primer y segundo conjunto de soluciones dan criterios de probabilidad idénticos, lo que nos indica que el signo obtenido para la ecuación  $S_3$  no juega papel alguno en el desarrollo de los signos de las fases.

Se realizó una síntesis tridimensional de Fourier utilizando como coeficientes los valores de  $E_{hkl}$  cuyo signo o fase ha sido obtenido del primer conjunto de soluciones de la Tabla 7, en total 399 valores de  $E_{hkl}$ .

De la interpretación de los mapas de densidad electrónica obtenidos, se determinaron las coordenadas de los trece átomos que constituyen la molécula.

TABLA 8

ATOM	x/a ( $\sigma$ )	y/b ( $\sigma$ )	z/c ( $\sigma$ )
C(1)	0.48664(50)	0.77631(50)	0.26596(50)
C(2)	0.45887(47)	0.64663(48)	0.30269(50)
C(3)	0.38286(58)	0.62119(59)	0.40854(56)
C(4)	0.34027(57)	0.72830(70)	0.48100(62)
C(5)	0.36410(59)	0.85601(64)	0.44340(61)
C(6)	0.43862(58)	0.88153(57)	0.33707(57)
N(7)	0.56533(41)	0.79296(40)	0.15638(43)
C(8)	0.61815(49)	0.90559(44)	0.11594(54)
O(9)	0.60644(43)	1.01748(34)	0.16520(45)
Cl(10)	0.69921(53)	0.88889(47)	0.00098(56)
N(11)	0.72810(44)	0.77080(41)	-0.03180(39)
O(12)	0.80510(40)	0.76730(36)	-0.13910(39)
Cl(13)	0.51756(16)	0.51055(12)	0.21693(15)
H(14)	0.3764(60)	0.5331(60)	0.4300(66)
H(15)	0.2442(71)	0.7122(83)	0.4964(84)
H(16)	0.2968(70)	0.9409(75)	0.4596(78)
H(17)	0.4559(62)	0.9699(64)	0.3092(67)
H(18)	0.5968(42)	0.7101(45)	0.1204(48)
H(19)	0.7353(54)	0.9750(50)	-0.0349(56)
H(20)	0.8738(86)	0.6927(105)	-0.1594(99)

AFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA

Se realizó un proceso de afinamiento por mínimos cuadrados, a través de una síntesis de Fourier inversa, en la cual se compararon los factores de estructura observados con los calculados. En dicho proceso se afinan las coordenadas de los átomos y los factores de temperatura isotrópicos. Este proceso se realizó utilizando el programa S.F.L.S. modificado para ordenador de 96 K.

Se realizaron nueve ciclos de afinamiento tomando el valor de B como isotrópico, dándonos un valor del índice de acuerdo R de 13,72 %.

Ocho nuevos ciclos considerando ya el valor de B como anisotrópico, nos disminuyeron el índice de acuerdo R a un 8,20 %.

El esquema de ponderación utilizado es el propuesto por CRUIKSHANK (1963).

Finalmente se realizó un Fourier de diferencias que nos permitió localizar los átomos de hidrógeno. Se procedió de nuevo a un proceso de afinamiento de las coordenadas de los átomos de hidrógeno realizando seis nuevos ciclos obteniéndose un valor del R igual a 7.44 %, utilizando 1.131 reflexiones. En la Tabla 8 damos las coordenadas de los átomos obtenidos con sus desviaciones standard, y en la Tabla 9 se

encuentran los factores de estructura calculados y los observados.

DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA

A partir de las coordenadas atómicas se han calculado los ángulos y distancias de enlace intramoleculares que se encuentran en la Tabla 10.

Tanto los ángulos y distancias determinados están dentro de los valores encontrados en la Bibliografía para compuestos semejantes.

Las moléculas de 2-cloro isonitrosoacetanilida están ligadas entre sí por medio de un puente de hidrógeno, puente que queda establecido entre:

$$O_{12} \text{ (i) — } H_{20} \text{ ... } O_9 \text{ (ii) = } 2.665 \text{ (5) \AA}$$

siendo: (i) = 1/2 + x, 1/2 + y, Z

(ii) = x, y, z

y el ángulo formado es igual a:

$$O_{12} — H_{20} — O_9 = 141^\circ \text{ (7)}$$

La presencia de este puente de hidrógeno es constante en todas las estructuras determinadas por nosotros en la serie de la isonitrosoacetanilida.

La distribución de los átomos de la molécula queda definida considerándolos situados en tres planos medios. El primer plano queda determinado por los átomos del anillo bencénico (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>) la ecuación de dicho plano medio (1) es la siguiente:

$$(1) \text{ — } 0.7293 x + 0.0131 y \text{ — } 0.6840 z + 4.7033 = 0$$

Las distancias de cada uno de los átomos al plano se encuentran en la Tabla 11.

La distancia del átomo de Cl<sub>13</sub> al plano definido por el anillo bencénico es de — 0.0208 Å por lo tanto puede considerarse que se encuentra sobre el mismo plano que dicho anillo.

El segundo plano medio (2) se define por los átomos (N<sub>7</sub>, C<sub>8</sub> y O<sub>9</sub>), y la ecuación obtenida es la siguiente:

$$(2) \text{ — } 0.7094 x + 0.1484 y \text{ — } 0.6890 z + 3.5663 = 0$$

El último plano (3) se define por los átomos: (C<sub>10</sub>, N<sub>11</sub> y O<sub>12</sub>) y su ecuación es:

$$(3) \text{ — } 0.7175 x \text{ — } 0.0326 y \text{ — } 0.6957 z + 5.2387 = 0$$

Los ángulos diedros determinados por los tres planos son los siguientes:

$$\hat{1,2} = 7^\circ$$

$$\hat{1,3} = 2^\circ$$

$$\hat{3,2} = 10^\circ$$

TABLA 9

A large table with multiple columns and rows, containing numerical data and some text labels. The table is organized into several sections, with columns labeled with letters and numbers (e.g., H, P, FC, M, PD, FC, H, PD, FC). The data consists of various numerical values, some positive and some negative, arranged in a grid-like structure. There are also some text labels interspersed within the data, such as 'K=1', 'K=2', etc., and some larger numbers like '1000', '100', etc. The table appears to be a detailed record or a set of calculations, possibly related to a scientific or technical study.

TABLA 10

C(1) - C(2) = 1.380(6)	C(2) - C(1) - C(6) = 118.6(4)
C(1) - C(6) = 1.383(7)	C(2) - C(1) - N(7) = 117.2(4)
C(1) - N(7) = 1.432(6)	C(6) - C(1) - N(7) = 124.0(4)
C(2) - C(3) = 1.397(7)	C(1) - C(2) - C(3) = 121.0(4)
C(2) - C(13) = 1.741(4)	C(1) - C(2) - Cl(13) = 120.4(3)
C(3) - C(4) = 1.382(8)	C(3) - C(2) - Cl(13) = 118.4(3)
C(3) - H(14) = 0.90(6)	C(2) - C(3) - C(4) = 118.8(5)
C(4) - H(15) = 1.00(7)	C(2) - C(3) - H(14) = 114.(3)
C(4) - C(5) = 1.355(9)	C(4) - C(3) - H(14) = 126.(3)
C(5) - C(6) = 1.391(8)	C(3) - C(4) - C(5) = 120.4(5)
C(5) - H(16) = 1.10(7)	C(3) - C(4) - H(15) = 110.(4)
C(6) - H(17) = 0.94(6)	C(5) - C(4) - H(15) = 114.(4)
N(7) - C(8) = 1.327(6)	C(4) - C(5) - C(6) = 120.6(5)
N(7) - H(18) = 0.96(4)	C(4) - C(5) - H(16) = 122.(3)
C(8) - O(9) = 1.223(5)	C(6) - C(5) - H(16) = 112.(3)
C(8) - C(10) = 1.491(7)	C(5) - C(6) - C(1) = 120.1(5)
C(10) - N(11) = 1.264(6)	C(5) - C(6) - H(17) = 121.(3)
C(10) - H(19) = 1.01(5)	C(1) - C(6) - H(17) = 118(3)
N(11) - O(12) = 1.392(5)	C(1) - N(7) - C(8) = 127.8(4)
O(12) - H(20) = 1.05(9)	C(8) - N(7) - H(18) = 116.(2)
	C(1) - N(7) - H(18) = 114.(2)
	N(7) - C(8) - O(9) = 125.8(4)
	O(9) - C(8) - C(10) = 119.3(4)
	N(7) - C(8) - C(10) = 114.8(4)
	C(8) - C(10) - N(11) = 117.8(4)
	C(8) - C(10) - H(19) = 115.(3)
	N(11) - C(10) - H(19) = 126.(3)
	C(10) - N(11) - O(12) = 112.8(4)
	N(11) - O(12) - H(20) = 128.(5)

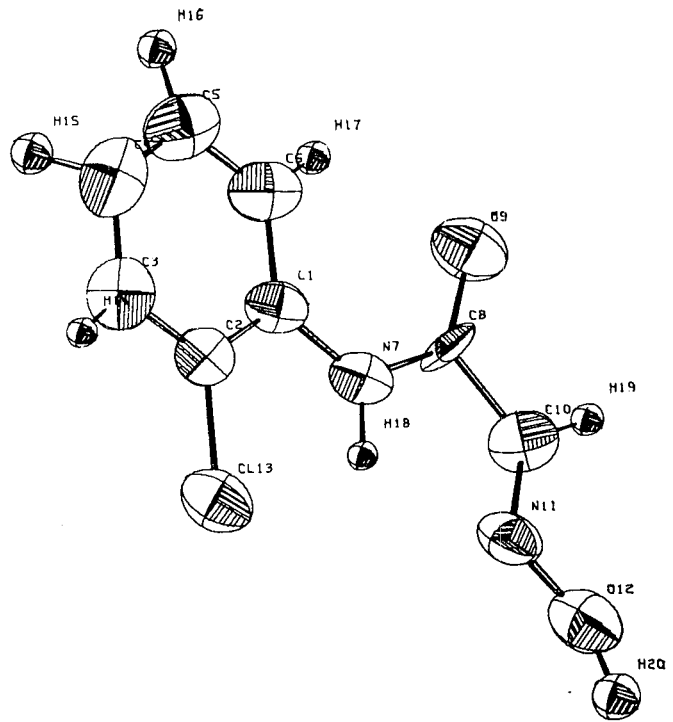


FIG. 2. — Molécula en perspectiva con sus elipsoides de agitación térmica.

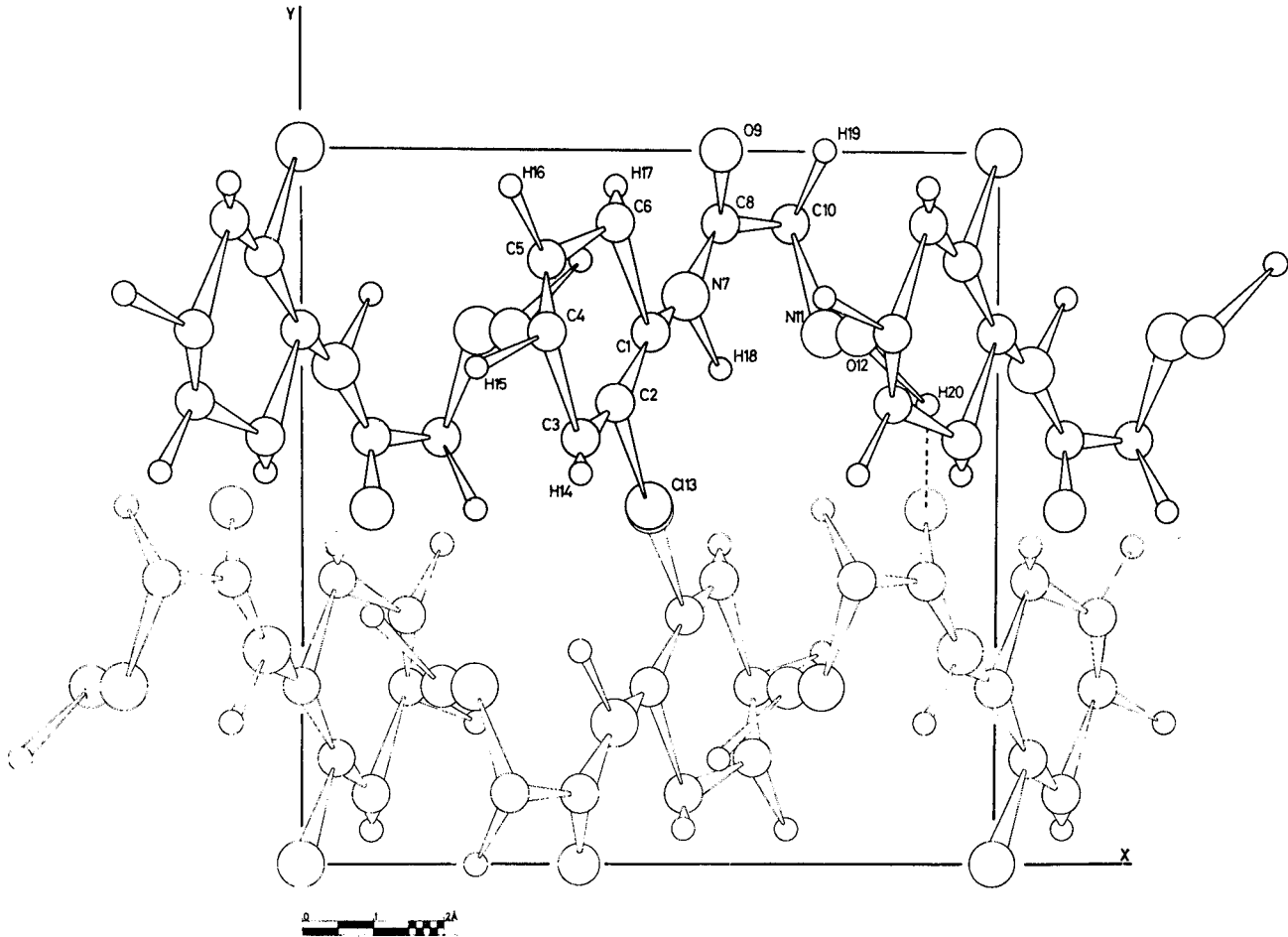


FIG. 3. — Proyección XY del contenido de la celda elemental.

TABLA 11

Atomo	P	e.s.d.
C <sub>1</sub>	-0.0056	(49)
C <sub>2</sub>	-0.0041	(47)
C <sub>3</sub>	0.0169	(55)
C <sub>4</sub>	-0.0203	(58)
C <sub>5</sub>	0.0105	(58)
C <sub>6</sub>	0.0026	(56)

En la figura 2 hemos representado por medio del programa O.R.T.E.P. (1973) una molécula con sus elipsoides de agitación térmica y en la figura 3 la proyección XY del contenido de la celda elemental, las moléculas representadas con trazo más grueso corresponden a una cota de Z superior.

Los autores del trabajo agradecen al Prof. BUSCARONS el habernos facilitado los cristales y al doctor KEULEN de Philips por su ayuda en la medida de las intensidades en el difractor automático Philips. Este trabajo ha sido parcialmente subvencionado por "Fomento de Ayuda a la Universidad".

## BIBLIOGRAFÍA

- BRIANSO, J. L., MIRAVITLLES, C. and FONT-ALTABA, M. (1973): *Cryst. Struct. Comm.* 2, 319.
- BRIANSO, J. L., MIRAVITLLES, C., PLANA, F. and FONT-ALTABA, M. (1973): *Cryst. Struct. Comm.* 2, 551.
- BRIANSO, J. L., MIRAVITLLES, C., PLANA, F. and FONT-ALTABA, M. (1974): *Cryst. Struct. Comm.*, 3, 419.
- BRIANSO, J. L., MIRAVITLLES, C., PLANA, F. y FONT-ALTABA, M. (1973): *Acta Geológica Hispánica*, t. (VIII), n.º 2, págs. 35-41.
- BRIANSO, J. L., MIRAVITLLES, C. y FONT-ALTABA, M. (1972): *Acta Geológica Hispánica*, VII, núm. 3, págs. 77-82.
- BRIANSO, J. L., MIRAVITLLES, C., PLANA, F. y FONT-ALTABA, M. (1972): *Acta Geológica Hispánica*, VII, núm. 3, págs. 73-76.
- BUSCARONS, F. y JULVE, E. (1963): *Anales Real Soc. Esp. Fis. Quím.*, 59 (B).
- CRUIKSHANK (1963): "Errors in least squares methods".— *Computing methods in Crystallography*. Pergamon Press.
- GERMAIN, G., MAIN, P. and WOLFSON, M. M. (1971): *Acta Cryst.* A 27, 368.
- MIRAVITLLES, C., LACASTA, F., BRIANSO, J. L. y PLANA, F. (1973): *Acta Geológica Hispánica*, núm. 2, págs. 35-41.
- MIRAVITLLES, C., BRIANSO, J. L. y FONT-ALTABA, M. (1972): *Acta Geológica Hispánica*, VII, núm. 3, págs. 83-87.
- PLANA, F., MIRAVITLLES, C., BRIANSO, J. L. and FONT-ALTABA, M. (1973): *Crystal Struct. Comm.* 2, 573.
- PLANA, F., BRIANSO, J. L., MIRAVITLLES, C. and FONT-ALTABA, M. (1973): *Crystal Struct. Comm.* 2, 613.
- PLANA, F., MIRAVITLLES, C., BRIANSO, J. L. and FONT-ALTABA, M. (1974): *Crystal Struct. Comm.* 3, 135.
- SAYRE, O. (1952): *Acta Cryst.* 5, 530.
- WILSON, A. J. C. (1942): *Nature*, 150, 151.

Recibido para su publicación: 5 de abril de 1974.