

ESTRUCTURA CRISTALINA DEL COMPUESTO C₉H₁₂N₂O₂S₂ 2-CIANO-3-METILTIO-3-[α -(METILTIO) ETILIDENEAMINO] PROPENOATO DE METILO

J. L. BALCAZAR DEL PIÑAL * y F. FLORENCIO SABATE **

RESUMEN

Se ha determinado la estructura cristalina del compuesto indicado en el título, cuyas constantes son $a=7.777(2)$, $b=11.819(2)$, $c=7.535(2)$ Å, $\alpha=105.27(1)$, $\beta=114.77(2)$, $\gamma=82.56(2)^\circ$; $V=606.5(3)$ Å³; sistema triclinico, P $\bar{1}$; $Z=2$; $M=244.326$; $D_x=1.388$ Mg.m⁻²; $\lambda=0.7107$ Å; $\mu=4.043$ cm⁻¹; $F(000)=256$; valor final de $R=0.040$, para 3112 reflexiones observadas, medidas a temperatura ambiente.

PALABRAS CLAVE

Estructura cristalina. Compuesto orgánico.

ABSTRACT

$C_9H_{12}N_2O_2S_2$; *triclinic*, P $\bar{1}$; $a=7.777(2)$, $b=11.819(2)$, $c=7.535(2)$ Å, $\alpha=105.27(1)$, $\beta=114.77(2)$, $\gamma=82.56(2)^\circ$; $V=606.5(3)$ Å³; $Z=2$; $M=244.326$; $D_x=1.388$ Mg.M⁻²; $\lambda=0.7107$ Å; $\mu=4.043$ cm⁻¹; $F(000)=256$; *final R=0.040 four 3112 observed reflexions, room temperature.*

KEY WORDS

Structure crystalline. Organic compound.

* Departamento de Geología. Universidad de Alcalá

** U.E.I. de Cristalografía. Instituto Rocasolano. C.S.I.C. 28006 Madrid.

INTRODUCCIÓN

El compuesto ha sido sintetizado por el Dr. Lorente, del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Alcalá de Henares, mediante la reacción de 2-ciano-3, 3-bis (metiltio) propenoato de metilo con tiocetamida e hidruro sódico como catalizador. La metilación «in situ» del aducto de Michael, inicialmente formado, con sulfato de metilo condujo a la obtención de cristales del compuesto estudiado.

PARTE EXPERIMENTAL

El cristal utilizado tenía forma prismática, de dimensiones $0,4 \times 0,6 \times 0,5$ mm. Los parámetros de la celdilla se determinaron por el método de los mínimos cuadrados, a partir de 25 reflexiones, que fueron medidas en un difractor ENRAF-

NONIUS CAD-4, con monocromador de grafito, radiación $K\alpha$ de Molibdeno y ángulos comprendidos entre 7 y 27°.

En el mismo difractor y cristal se recogieron 3.571 reflexiones, entre 2 y 60°; de las que 3.112 fueron observados, con el criterio de $I > 2\sigma$ (1), siendo calculado el valor de σ por contaje estadístico. El rango de índices de Miller fue de $h(0, 10)$, $k(16, -16)$ y $l(9, -10)$, con un valor de $R_{int}=0,0074$ y dos reflexiones de referencia, que fueron medidas cada 90 minutos, sin que hubiera variación apreciable.

La estructura se resolvió por métodos directos, utilizando el MULTAN 80 [Main (1980)], a partir de un conjunto de fases que proporcionaba la mejor figura de mérito. El mapa de E's calculado con estas fases mostró una distribución de máximos químicamente adecuados, correspondientes a al mayor parte de la molécula, y con un posterior mapa de Fourier fue completada.

El refinamiento de los datos se llevó a cabo por mínimos cuadrados de matriz completa, primeramente con factor de temperatura isotrópico y después anisotrópico. A continuación, una síntesis de diferencias de Fourier, reveló la posición de los átomos de hidrógeno, los cuales fueron incluidos en un refinamiento con factor de temperatura isotrópico y cuyo valor de U era el correspondiente al U_{eq} del átomo al que van unidos, un último ciclo de refinamiento mixto calculó los parámetros térmicos de cada uno, siendo el F final de 0,13 eA^{-3} , obteniéndose un valor final de $R=0,040$ y de $R_w=0,055$.

Los factores atómicos se tomaron de «International Tables for X-ray Crystallographic (1974)».

Los cálculos se realizaron con el sistema XRAY70 [Steward (1970)] y se utilizaron los programas de PESOS [Martínez-Ripoll (1975)] y PARST [Nardelli (1982)] y como computador un VAX 11/75Q.

En la tabla 1 se presentan las coordenadas relativas atómicas. En la tabla 2, las distancias, ángulos de enlace y ángulos de torsión selecciona-

dos. En la figura 1 se representa una posición de la molécula.

RESULTADOS

Las distancias de los enlaces correspondientes a los átomos de azufre, S1-C2, S1-C11, S41-C42 y portando seis radicales, de los cuales los unidos al C2 están girados respecto al plano de la cadena central de la molécula, siendo sus ángulos de torsión: 86,3 (2)° para C2-N3-C4-C5 y de 99,5 (2)° para C2-N3-C4-S41; los otros cuatro radicales formados por S41-C42, C51-N52, O62-C63 y O61, se encuentran en el mismo plano.

La cadena central de la molécula, formada por los átomos C2, N3, C4, C5 y C6, es plana, so-S41-C4, así como la correspondiente al nitrilo, C51-N52, tienen valores acordes con los encontrados por nosotros mismos en otras moléculas semejantes [Balcázar (1985) (1987)].

La posición y forma del grupo metoxilo es comparable a la encontrada por BALCAZAR, et al. (1988).

TABLA 1

COORDENADAS Y PARAMETROS TERMICOS, SIENDO
 $U_{eq} = (1/3) \cdot \sum (U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j \cdot \cos(a_i, a_j)) \cdot 10^{**4}$

Atomo	x	y	z	U_{eq}
S1	0.25545 (6)	0.01976 (3)	0.62359 (7)	511 (2)
C11	0.24441 (34)	-0.02807 (22)	0.37309 (34)	640 (9)
C2	0.28873 (19)	-0.11253 (13)	0.69506 (22)	398 (5)
C21	0.28046 (33)	-0.10193 (19)	0.89413 (28)	560 (8)
N3	0.31404 (18)	-0.20733 (11)	0.58030 (19)	506 (5)
C4	0.34210 (21)	-0.31490 (13)	0.62885 (21)	397 (5)
S41	0.14796 (6)	-0.40481 (4)	0.52303 (6)	490 (2)
C42	-0.04594 (27)	-0.30825 (19)	0.41524 (35)	587 (8)
C5	0.52102 (21)	-0.35187 (13)	0.74152 (23)	423 (5)
C51	0.67420 (24)	-0.27377 (15)	0.81434 (27)	504 (7)
N52	0.79558 (26)	-0.21047 (16)	0.87208 (34)	732 (9)
C6	0.56044 (22)	-0.46872 (13)	0.78383 (23)	433 (6)
O61	0.44452 (19)	-0.54329 (11)	0.71885 (23)	619 (6)
O62	0.74170 (17)	-0.48248 (11)	0.90529 (19)	422 (5)
C63	0.79345 (32)	-0.59672 (19)	0.95143 (35)	589 (8)

TABLA 2

DISTANCIAS DE ENLACE (Å)

ANGULOS DE ENLACE (°)

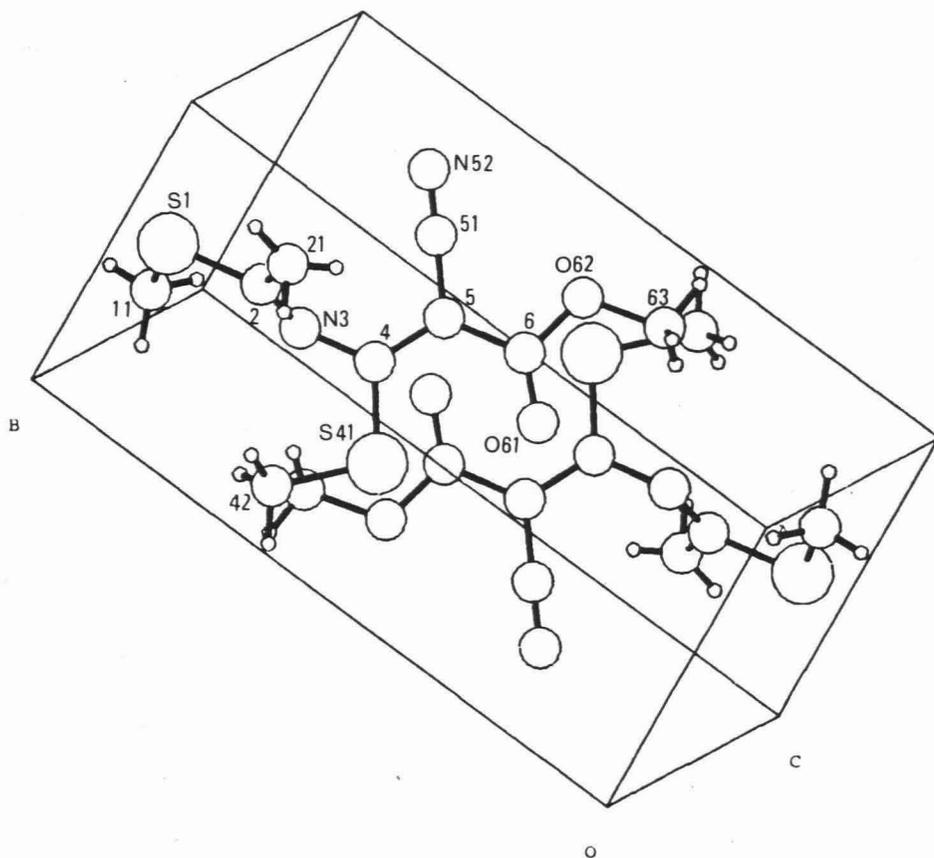
ANGULOS DE TORSION (°)

S1 - C2	1.739(2)
C2 - N3	1.272(2)
C4 - S41	1.734(2)
S41 - C42	1.803(2)
C5 - C6	1.464(2)
C6 - O61	1.199(2)
O62 - C63	1.447(3)
S1 - C11	1.790(3)
C2 - C21	1.500(3)
N3 - C4	1.380(2)
C4 - C5	1.377(2)
C5 - C51	1.429(3)
C51 - N52	1.144(3)
C6 - O62	1.338(2)

C11 - S1 - C2	101.7(1)
S1 - C2 - C21	114.1(1)
C2 - N3 - C4	123.0(1)
N3 - C4 - S41	117.1(1)
C4 - S41 - C42	102.8(1)
C4 - C5 - C51	118.3(2)
C5 - C51 - N52	179.4(2)
C5 - C6 - O61	124.3(2)
C6 - O62 - C63	115.4(2)
S1 - C2 - N3	120.2(1)
C21 - C2 - N3	125.7(2)
N3 - C4 - C5	120.5(2)
S41 - C4 - C5	122.2(1)
C4 - C5 - C6	122.6(2)
C51 - C5 - C6	119.1(2)
C5 - C6 - O62	111.9(2)
O61 - C6 - O62	123.8(2)

C11 - S1 - C2 - C21	-173.1(2)
S1 - C2 - N3 - C4	179.7(1)
C2 - N3 - C4 - S41	99.5(2)
N3 - C4 - C5 - C51	3.0(3)
N3 - C4 - S41 - C42	-10.8(2)
S41 - C4 - C5 - C6	-1.2(3)
C4 - C5 - C6 - O61	3.2(3)
C51 - C5 - C6 - O61	-174.9(2)
C5 - C6 - O62 - C63	-178.8(2)
C11 - S1 - C2 - N3	5.8(2)
C21 - C2 - N3 - C4	-1.6(1)
C2 - N3 - C4 - C5	-86.3(2)
N3 - C4 - C5 - C6	-175.1(2)
S41 - C4 - C5 - C51	176.9(1)
C5 - C4 - S41 - C42	175.1(2)
C4 - C5 - C6 - O62	-176.4(2)
C51 - C5 - C6 - O62	5.5(2)
O61 - C6 - O62 - C63	1.6(3)

GOMA

**BIBLIOGRAFIA**

- BALCAZAR, J. L.; FLORENCIO, F., y GARCIA-BLANCO, S. (1985): *Acta Cryst.*, C41, 1795-1797.
- BALCAZAR, J. L.; FLORENCIO, F., y GARCIA-BLANCO, S. (1987): *Acta Cryst.*, C43, 1482-1433.
- BALCAZAR, J. L., y FLORENCIO, F. (1988): *Acta Cryst.* (C. 44, pp. 944-946).
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)

- MAIN, P.; FISKE, S. J.; HULL, S. E.; LESSINGER, L.; GERMAIN, G.; DECLERQ, J.-P., y WOOLFSON, M. M. (1980): *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Universidad de York, Inglaterra, y Louvain, Bélgica.
- MARTINEZ-RIPOLL, M., y CANO, F. H. (1975): PESOS program. Institute Rocasolano, CSIC, 28006 Madrid (España).
- NARDELLI, M. A. (1983): *Comput Chem.*, 7, 95-98.
- STEWART, J. M.; KUNDELL, F. A., y BALDWIN, J. C. (1970): The XRAY70 system. Computer Science Center, Universidad de Maryland, College Park, Maryland.