

## ESTRUCTURA CRISTALINA DEL COMPUESTO C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 2-CIANO-3-METILTIO-3-[ $\alpha$ -(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,  $\alpha=105.27(1)$ ,  $\beta=114.77(2)$ ,  $\gamma=82.56(2)^\circ$ ;  $V=606.5(3)$  Å<sup>3</sup>; sistema triclinico, P $\bar{1}$ ;  $Z=2$ ;  $M=244.326$ ;  $D_x=1.388$  Mg.m<sup>-2</sup>;  $\lambda=0.7107$  Å;  $\mu=4.043$  cm<sup>-1</sup>;  $F(000)=256$ ; 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,  $\alpha=105.27(1)$ ,  $\beta=114.77(2)$ ,  $\gamma=82.56(2)^\circ$ ;  $V=606.5(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z=2$ ;  $M=244.326$ ;  $D_x=1.388$  Mg.M<sup>-2</sup>;  $\lambda=0.7107$  Å;  $\mu=4.043$  cm<sup>-1</sup>;  $F(000)=256$ ; *final R=0.040 for 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  $\sigma$  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 (°)

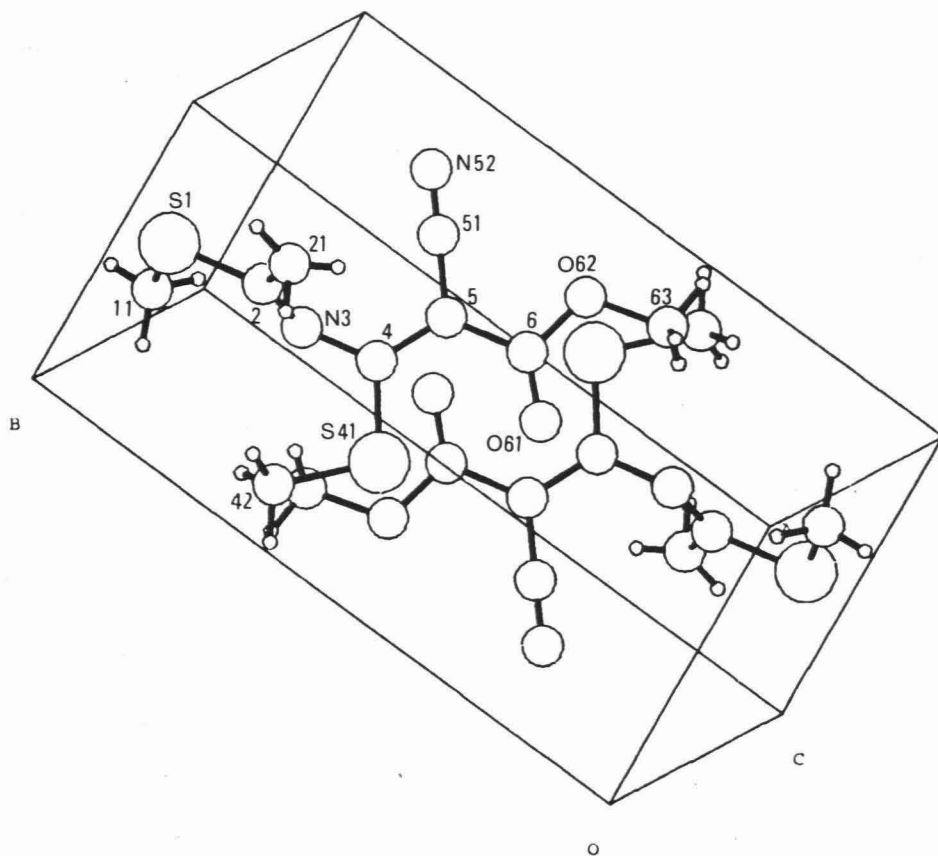
ANGULOS DE TORSION (°)

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.