

ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA 2-FENIL-3-NITROSOINDOLISINA, C₁₄H₁₀N₂O

O. Au Alvarez, V.A. Tafaenko* y L.A. Aslanov*

Universidad de Oriente, Cuba y *Universidad Estatal de Moscú, "M.V. Lomonosov"

Recibido: 20 de abril de 1988
Recibido: 30 de noviembre de 1988

ABSTRACT. The crystal structure of 2-phenyl-3-nitrosoindolizine has been determined by direct methods and refined to $R = 0,044$ for 705 observed reflections. The crystal is monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a = 8,990(2)$, $b = 11,167(3)$, $c = 11,046(2)$ Å, $\beta = 101,39(2)^\circ$; $Z = 4$. In the structure the indolizine ring is approximately planar. Nitroso group is coplanar with the indolizine ring, while phenyl group is inclined $26,8^\circ$ the letter. Bond distances of the indolizine 5-member ring show the greater contribution to the structure of the compound of cannonic forms with separation of charges.

La estructura cristalina de la 2-fenil-3-nitrosoindolizina ha sido determinada por métodos directos y refinada con $R = 0,044$ para 705 reflexiones observadas. El cristal es monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ con $a = 8,990(2)$, $b = 11,167(3)$, $c = 11,046(2)$ Å, $\beta = 101,39(2)^\circ$; $Z = 4$. En la estructura el anillo indolizínico es aproximadamente planar. El grupo nitroso es coplanar con el anillo indolizínico, mientras que el grupo fenilo está inclinado $26,8^\circ$ con este último. Las distancias de enlace del anillo de 5 miembros de la indolizina demuestran la mayor contribución a la estructura del compuesto de formas canónicas con separación de cargas.

INTRODUCCION

Los amino-derivados de la indolizina son buscados por sus propiedades biológicas¹ o farmacológicas² y se ha demostrado que el método más conveniente para su preparación lo constituye la reducción de las nitrosoindolizinas mediante hidrato de hidrazina.² De esta forma, los derivados nitrosos de la indolizina son intermedarios importantes en la preparación de compuestos bioactivos.

En la literatura hasta el presente, aún no ha sido reportada la estructura de ningún derivado nitroso de la indolizina por ello, el objetivo de este trabajo fue la determinación de la estructura cristalina de la 2-fenil-3-nitroso indolizina(I).

PARTE EXPERIMENTAL

El compuesto I se sintetizó por reacción de la 2-fenilindolizina con nitrito de sodio y ácido clorhídrico.³

Se obtuvieron cristales verdes p.f. 98°C recristalizados en etanol.

Composición (%) de C₁₄H₁₀N₂O:

Calculada: C 75,66; H 4,54; N 12,6; O 7,20

Encontrada: C 75,4; H 4,50; N 12,56; O

Se utilizó un difractor CAD-4 con radiación monocromática de Mo empleando monocromador de grafito.

Los parámetros de la celda unidad se refinaron sobre la base de 25 valores de θ . El grupo espacial se determinó por medio de las extinciones sistemáticas (hOl: $1 = 2n$; OkO: $k = 2n$). Un resumen de los resultados cristalográficos se muestran en la Tabla I.

TABLA I
Datos cristalográficos del compuesto I

a	b (Å)	c	β ($^\circ$)
8,990(2)	11,167(3)	11,046(2)	101,39(2)
grupo espacial	Z	Reflexiones	R
$P2_1/c$	4	705	0,041

La medida de las intensidades se realizó mediante el barrido ω , en un campo difraccional de $\text{sen } \theta/\lambda$ de $0,572 \text{ \AA}^{-1}$ con los valores de hkl siguientes: h: -10 a 10; k: 0 a 13; l: 0 a 13. No se observaron variaciones de las 3 reflexiones utilizadas como patrones dentro de los errores experimentales. Se realizó corrección de L_p y no fue necesario corregir por la absorción. Se midieron 705 reflexiones independientes diferentes de cero.

La estructura se resolvió mediante el empleo de métodos directos.⁴ Los átomos diferentes de hidrógeno se localizaron en un mapa E con las figuras de mérito siguientes: ABS FOM : 0,941; PSIO = 1,939; RESID = 32,67 y CFOM = 2,586. Los átomos diferentes de hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente. Estos átomos fueron localizados mediante síntesis de diferencia de Fourier y se refinaron isotrópicamente.

Los factores atómicos se tomaron de Cromer y Waber.⁵ En el refinamiento de la estructura se utilizaron las reflexiones cuyas intensidades cumplieran: $F_o^2 > 3\sigma F_o^2$. El último ciclo de refinamiento incluyó 194 variables y los factores obtenidos fueron los siguientes:

$$R = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|} = 0,044$$

$$R_w = \frac{\text{SQR}(\sum_w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum_w F_o^2)}{\sum_w F_o^2} = 0,043$$

El pico mayor en la síntesis de diferencia de Fourier final fue de $0,34 \text{ e\AA}^{-3}$.

Todos los cálculos se realizaron usando el paquete sistema de programas para la determinación de estructuras SDP.⁶

RESULTADOS Y DISCUSION

Las coordenadas de los átomos se muestran en la Tabla II. Los átomos de hidrógeno están numerados según el átomo al que están unidos. Las distancias y ángulos de enlace se muestran en la figura 1. La molécula y el sistema de numeración utilizado se pueden observar en la figura 2.

El núcleo indolizínico es aproximadamente planar. Las distancias máximas al plano mínimo cuadrado ($-0,8431x - 0,1877y - 0,5040z + 5,5744 = 0$) están entre 0,036 y 0,043 Å para C(6), N(4) y C(2).

La molécula como un todo no es planar ya que el grupo fenilo forma un ángulo de $26,8^\circ$ con el anillo indolizínico.

TABLA II
Coordenadas atómicas del compuesto I y parámetros
térmicos correspondientes

	x	y	z	B _{eq} /B _{iso} (Å ³)
O(1)	0,645 5(5)	0,254 5(4)	0,022 7(4)	7,5(1)
N(3)	0,702 6(5)	0,172 3(4)	-0,350 (4)	5,6(1)
N(4)	0,663 2(4)	0,028 6(4)	0,123 3(4)	4,8(1)
C(1)	0,754 5(6)	-0,134 5(5)	0,042 1(5)	5,0(1)
C(2)	0,769 5(5)	-0,041 9(5)	-0,035 2(5)	4,6(1)
C(3)	0,709 6(6)	0,062 2(4)	0,012 9(5)	4,8(1)
C(5)	0,608 5(6)	0,095 7(5)	-0,210 6(6)	6,1(2)
C(6)	0,580 8(7)	0,038 4(6)	0,311 9(6)	6,7(2)
C(7)	0,603 1(6)	-0,084 6(6)	0,330 1(6)	6,4(2)
C(8)	0,657 2(6)	-0,149 2(5)	0,243 1(6)	5,9(2)
C(9)	0,691 0(6)	-0,093 4(4)	0,141 1(5)	4,8(1)
C(10)	0,838 1(6)	-0,050 1(4)	-0,145 4(5)	4,8(1)
C(11)	0,799 7(6)	0,027 4(5)	-0,244 8(6)	5,6(1)
C(12)	0,862 1(7)	0,013 4(5)	-0,350 1(6)	6,5(2)
C(13)	0,934 6(6)	-0,077 8(7)	-0,354 0(6)	6,6(2)
C(14)	1,004 3(7)	-0,154 1(5)	-0,151 6(7)	6,3(2)
C(15)	0,942 3(6)	-0,140 6(5)	-0,150 5(6)	5,6(2)
H(1)	0,782 (4)	-0,221 (4)	0,033 (4)	2 (1)
H(5)	0,614 (6)	0,185 (5)	0,198 (5)	6 (2)
H(6)	0,560 (4)	0,90 (4)	0,379 (4)	3 (1)
H(7)	0,292 (5)	-0,125 (5)	0,404 (5)	5 (2)
H(8)	0,675 (5)	-0,241 (4)	0,258 (4)	3 (1)
H(11)	0,726 (4)	0,095 (4)	-0,242 (4)	2 (1)
H(12)	0,817 (6)	0,067 (5)	-0,429 (5)	8 (2)
H(13)	1,020 (5)	-0,094 (4)	-0,418 (4)	4 (1)
H(14)	1,076 (5)	-0,219 (4)	-0,260 (5)	4 (1)
H(15)	0,973 (5)	-0,196 (4)	-0,080 (5)	5 (1)

desviaciones estándar aparecen entre paréntesis

*refinado isotrópicamente

Para los átomos de hidrógeno se reporta B isotrópico y para los átomos diferentes de hidrógeno se reporta B equivalente

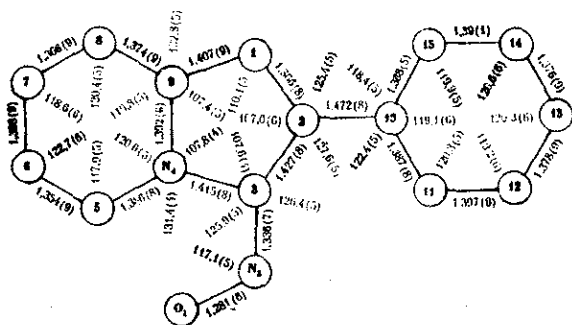


Fig. 1. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) de I

El grupo nitroso está dirigido hacia el anillo de seis miembros. Este grupo es prácticamente coplanar con el anillo de cinco miembros, según lo indican los valores de los ángulos de torsión [O(1)-N(3)-C(3)-N(4) -1,7° y O(1)-N(3)-C(3)-C(2) -179,5°]. Esta coplanaridad favorece la interacción entre los orbitales π de este

sustituyente y los del anillo. Los ángulos C(2)-C(3)-N(3) y N(4)-C(3)-N(3) tienen valores prácticamente iguales al teórico (126°), debido probablemente a que no hay interacción de ningún otro sustituyente con el grupo nitroso.

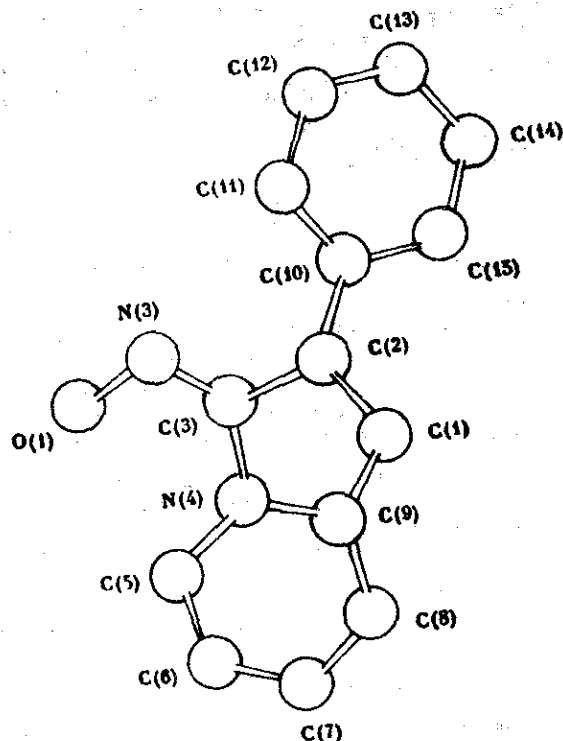
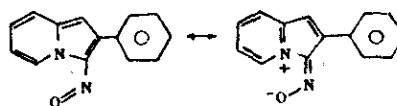


Fig. 2. Vista perspectiva de la molécula I

En los valores de las distancias de enlace (Fig. 1) se observa que la distancia C(1)-C(2) es 0,05 Å menor que las distancias N(4)-C(3) y C(3)-C(2). Esto demuestra el mayor carácter de doble enlace de C(1)-C(2) con relación a los otros dos.

Por otra parte, el valor de 1,336(7) Å del enlace N(3)-C(3) es indicativo de su carácter de doble enlace.⁷

Todo lo anterior permite afirmar la mayor contribución de la forma canónica del tipo según:



RECONOCIMIENTOS

Se agradece al especialista E.V. Babaev por suministrar los monocristales y las discusiones sobre el tema.

BIBLIOGRAFIA

- Hurst J.H., Melton T. and Wibberley D.G. *J. Chem. Soc.*, 2 948, 1965.
- Hickman J.F. and Wibberley D.G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 2 954, 1972.
- Tedder J.M., Todd K.H. and Gibson W.K. *J. Chem. Soc. (C)*, 1 279, 1969.
- Germain G., Main P. and Woolfson M.M. *Acta Cryst.*, A27, 368, 1971.
- International Tables for X Ray Crystallography, IV, Birmingham: Kynoch Press, 1974.
- Frenz B.A. *Enraf-Nonius Structure Determination Package*, 1978.
- International Tables for X Ray Crystallography, III, Birmingham: Kynoch Press, 1968.