

ESTRUCTURA CRISTAL·LINA DEL σ -ADDUCTE ANIÒNIC OBTINGUT A PARTIR DE 6,8-DINITROTETRAZOLO(1,5-a) PIRIDINA I L'ANIÓ METOXID.

MANUEL FONT I ALTABA

Membre emèrit de la Secció de Ciències i Tecnologia de l'Institut d'Estudis Catalans
Professor emèrit de la Universitat de Barcelona

Amb la col·laboració de: X. SOLANS I HUGUET, M. FONT I BARDIA,¹
i de I. E. FILATOV, G. L. RUSINOV i O. N. CHUPAKHIN²

SUMMARY

The commonly accepted $S_N(AE)$ mechanism of nucleophilic aromatic substitution, involves the formation of a σ -adduct of the Meisenheimer-type as the key intermediate. Only a few papers, however, report on X-ray structural elucidation of the geometry of the anionic σ -adducts, obtained from heterocyclic substrates.

This paper reports the data of a crystallographic study of the σ -adduct formed by 6,8-dinitrotetrazolo(1,5-b)pyridine with methoxide anion. This adduct has been obtained by addition of 1 mol KN_3 to 0.5 mol 2-chlorine-3,5-dinitropyridine in CH_3OH . NMR 1H in $DMSO-D_6$ (6, ppm): 7.15 (1H, d, $J=0.7$ Hz, 9-H); 8.77 (1H, d, $J=0.7$ Hz, 7-H), 3.70 (3H, s, OCH_3). T dec. 250°C.

CRYSTAL DATA. $C_6H_5N_6O_5K$. $F_w=279.24$, triclinic, $a=8.857(2)$, $b=7.906(2)$, $c=7.784(2)$, $\alpha=101.70(1)$, $\beta=97.75(2)$, $\gamma=96.72(1)$; $V=523.0(4)$ Å³; $P1$; $D_x=1.773$ g cm⁻³; $Z=2$; $F(000)=282$; $(MoK\alpha)=0.71069$ Å; $(MoK\alpha)=5.37$ cm⁻¹; 298°K.

INTRODUCCIÓ.

El mecanisme comunament acceptat, $S_N(AE)$, de substitució aromàtica nucleofílica, implica la formació de σ -adductes del tipus de Meisenheimer com a clau intermèdia (G. Illuminati [1]; O. Chapukhin, V. Charushin, H.C. Plas [2]; C.K. Lowe-Ma, R.A. Nissan, W.S. Wilson, [3]). No obstant això, existeixen pocs treballs sobre l'elucidació de la geometria dels σ -adductes aniònics, obtinguts a partir de substrats heterocíclics (F. Terrier [4]; G. Illuminati, F. Staeger [5]).

Aquest treball dona les dades resultants de l'estudi cristal·logràfic del σ -adducte format per la reacció del 6,8-dinitrotetrazolo(1,5-a)piridina amb l'anió

1. Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits minerals, Universitat de Barcelona
2. Departament de Síntesi d'Orgànica Fina, Divisió dels Urals de la Acadèmia de Ciències de Rússia.

metòxid. Aquest adducte ha estat obtingut per adició d'1 mol KN_3 a 0.5 mol 2-cloro-3,5-dinitropiridina dins de CH_3OH . NMR ^1H en $\text{DMSO}-d_6$ (6, ppm): 7.15 (1H, d, $J=0.7$ Hz, 9-H); 8.77 (1H, d, $J=0.7$ Hz, 7-H), 3.40 (3H, s, OCH_3). T dec. 250°C .

PART EXPERIMENTAL

Un cristall prismàtic, de mides $0.08 \times 0.07 \times 0.1$ mm, es va muntar en un difractor automàtic de cristall senzill Philips PW-1100. Els paràmetres de la cel·la unitat es determinaren pel centratge automàtic de 25 reflexions ($6 \leq \theta \leq 12$) i es refinaren pel mètode dels mínims quadrats. Les intensitats s'obtingueren a partir d'una radiació monocromàtica $\text{Mo K}\alpha$ (monocromador de grafit), utilitzant la tècnica ω -scan. Es mesuraren 1345 reflexions en el radi $2 \leq \theta \leq 25$. De les reflexions observades s'en usaren 1211 en aplicar la condició $I \geq 2 \sigma(I)$. Cada dues hores es mesuraren tres reflexions per a establir un control d'orientació i intensitat; no s'observà disminució sensible de la intensitat. S'efectuà la correcció de polarització de Lorentz, però no la corresponent a l'absorció.

L'estructura fou resolta mitjançant la síntesi de Patterson, utilitzant el programa d'ordinador SHELX86 (G.M. Sheldrick [6]) i el programa DIRDIF84 (P.T. Beurkens, W.P. Bosman, H.N. Doesburg, R.D. Gould, Th.E. Van der Hark, P.A.J. Prick, J.H. Nordik, G. Beurkens, V. Parthasarati [7]) i fou refinada pel mètode de mínims quadrats amb matriu completa pel programa SHELX76 (G.M. Sheldrick [8]). Es minimitzà la funció $\sum |F_o - |F_c||^2$, quan $w = \sigma^2(F_o)$; f , f' i f'' foren preses de les *International Tables of X-ray Crystallography* [9]. Les posicions dels quatre àtoms d'hidrogen foren calculades i refinades amb un factor de temperatura isòtrop per a tots ells, utilitzant un model continu. El factor R final fou de 0.068 ($wR = 0.066$) per a totes les reflexions observades. El nombre de paràmetres refinats fou de 164; màxima desviació/e.s.d. = 0.1; els pics màxim i mínim en la síntesi de diferència final foren 0.4 i $-0.4 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, respectivament.

TAULA 1. Coordenades atòmiques finals (X10000) de $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_6\text{O}_5\text{K}$

($\text{BEG} = 8 \pi^2/3 \text{ UIJ AI}^* \text{ AJ}^* \text{ AI.AJ}$)

	X/A	Y/B	Z/C	BEG
K	7787(3)	4149(2)	5363(3)	3.01(8)
N(1)	3444(7)	176(7)	2055(10)	2.64(27)
N(2)	4873(7)	1106(8)	2296(11)	3.26(31)
N(3)	4778(8)	2581(8)	3378(11)	3.65(33)
N(4)	3368(7)	2666(7)	3851(10)	3.11(29)

C(5)	2522(8)	1099(8)	2980(11)	2.49(30)
C(6)	978(8)	406(8)	2793(11)	2.45(31)
N(61)	- 60(7)	1291(7)	3697(10)	3.02(30)
O(62)	4621(6)	2691(6)	4845(9)	3.44(26)
O(63)	-1454(6)	704(7)	3390(10)	4.06(30)
C(7)	427(9)	- 117(9)	1523(11)	2.98(33)
C(8)	1429(9)	-2052(8)	631(11)	2.69(31)
N(81)	806(8)	-3509(7)	- 866(10)	3.12(31)
O(82)	- 564(7)	-3921(6)	-1290(9)	3.94(27)
O(83)	1747(8)	-4210(8)	-1723(9)	4.35(30)
C(9)	3107(9)	-1635(8)	989(11)	2.78(33)
O(91)	3723(6)	-2775(6)	2005(8)	3.24(26)
C(92)	5266(11)	-2969(12)	1847(16)	4.89(51)
H(93)	3602(9)	-1776(8)	- 217(11)	9.57(16)
H(94)	5654(11)	-3848(12)	2651(16)	9.57(16)
H(95)	5984(11)	-1711(12)	2297(16)	9.57(16)
H(96)	5340(11)	-3495(12)	473(16)	9.57(16)

TAULA 2. Paràmetres tèrmics anisòtrops (X10000) de $C_6H_5N_6O_3K$

EL FACTOR DE TEMPERATURA ÉS EN FORMA: EXP(-2 U1J HI HJ AI3 AJ3)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
K	331(9)	244(8)	492(12)	27(7)	- 79(8)	- 6(6)
N(1)	268(30)	221(28)	428(43)	27(27)	- 98(31)	- 52(23)
N(2)	294(33)	357(34)	540(51)	98(33)	- 7(35)	- 50(26)
N(3)	345(36)	331(35)	604(55)	19(34)	- 62(37)	- 69(27)
N(4)	253(31)	267(30)	522(48)	- 3(29)	-202(35)	- 60(24)
C(5)	307(36)	211(31)	354(47)	23(30)	-132(36)	16(27)
C(6)	303(37)	197(31)	369(50)	34(30)	- 65(36)	- 26(27)
N(61)	333(34)	288(31)	483(49)	111(30)	- 89(35)	12(26)
O(62)	457(31)	272(25)	517(41)	21(25)	- 18(30)	32(22)
O(63)	322(30)	382(30)	794(54)	91(30)	37(33)	8(23)
C(7)	362(40)	260(34)	410(52)	78(34)	-211(41)	- 56(30)
C(8)	387(41)	211(32)	319(46)	- 14(31)	-141(38)	- 26(28)
N(8)	506(42)	251(31)	328(44)	54(29)	-167(38)	- 68(29)
O(82)	534(35)	307(27)	501(42)	74(25)	-268(33)	-131(24)
O(83)	697(42)	429(32)	421(41)	- 86(30)	29(37)	39(30)
C(9)	416(42)	170(31)	406(51)	19(31)	- 76(41)	31(29)
O(91)	437(31)	291(26)	522(40)	176(25)	- 22(31)	89(22)
C(92)	523(55)	532(52)	810(85)	188(52)	- 56(58)	225(44)

U ISO GLOBAL. PER ALS ÀTOMS D'H: 0.090(20)

TAULA 3. Longitud dels enllaços i angles de $C_6H_5N_6O_5K$

N(2).....N(1)	1.356 (9)	O(62)....N(61)	1.267 (8)
C(5).....N(1)	1.343 (10)	O(63)....N(61)	1.240 (8)
C(9).....N(1)	1.476 (8)	C(8)....C(7)	1.366 (12)
N(3).....N(2)	1.312 (9)	N(81)....C(8)	1.457 (9)
N(4).....N(3)	1.354 (11)	C(9)....C(8)	1.460 (11)
C(5).....N(4)	1.364 (8)	O(82)....N(81)	1.201 (9)
C(6).....C(5)	1.389 (10)	O(83)....N(81)	1.247 (10)
N(61)....C(6)	1.399 (10)	O(91)....C(9)	1.423 (9)
C(7).....C(6)	1.415 (9)	C(92)....O(91)	1.412 (11)
H(71)....C(7)	1.08	H(93)....C(9)	1.08
H(94)....C(92)	1.08	H(95)....C(92)	1.08
H(96)....C(92)	1.08		
C(5)...N(1)...N(2)	110.5 (6)	O(63)..N(61)..C(6)	120.5 (6)
C(9)...N(1)...N(2)	120.7 (7)	O(63)..N(61)..O(62)	121.1 (7)
C(9)...N(1)...C(5)	128.7 (6)	C(8)...C(7)...C(6)	120.0 (7)
N(3)...N(2)...N(1)	104.0 (6)	N(81)..C(8)...C(7)	118.7 (6)
N(4)...N(3)...N(2)	113.6 (6)	C(9)...C(8)...C(7)	126.1 (6)
C(5)...N(4)...N(3)	104.2 (6)	C(9)...C(8)...N(81)	115.2 (7)
N(4)...C(5)...N(1)	107.6 (7)	O(82)..N(81)..C(8)	120.0 (7)
C(6)...C(5)...N(1)	118.7 (8)	O(83)..N(81)..C(8)	117.0 (6)
C(6)...C(5)...N(4)	133.5 (7)	O(83)..N(81)..O(82)	122.8 (6)
N(61)..C(6)...C(5)	122.2 (6)	C(8)...C(9)...N(1)	105.4 (6)
C(7)...C(6)...C(5)	118.1 (8)	O(91)..C(9)...N(1)	109.6 (6)
C(7)...C(6)...N(61)	119.5 (6)	O(91)..C(9)...C(8)	109.4 (7)
O(62)..N(61)..C(6)	118.3 (6)	C(92)..O(91)..C(9)	113.6 (8)

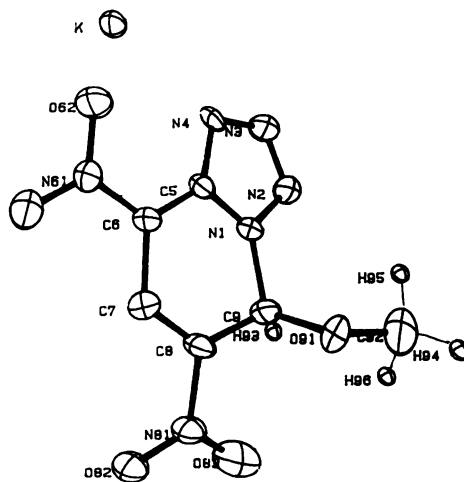


FIGURA 1.

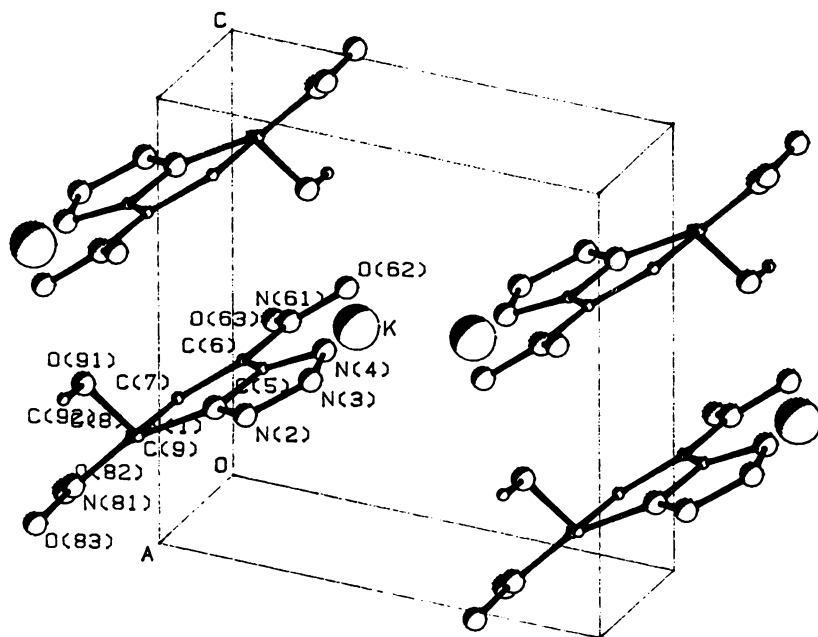


FIGURA 2.

DISCUSSIÓ.

L'anell aromàtic de cinc baules és pla (la desviació més gran que forma amb el pla mitjà és de $0.001(9)\text{\AA}$). Les longituds i els angles d'enllaç en aquest anell són similars als obtinguts en el tetrazolo(1,5-b)piradicina (L. Golic, I. Leban, R. Stanovnik, M. Tisler [10]).

L'anell de sis baules té conformació de "sofà", amb C(6) $0.057(9)\text{\AA}$ i C(9) $0.220(9)\text{\AA}$ fora del pla definit pels restants àtoms. Els àtoms N(2) $-0.163(9)\text{\AA}$, N(4) $-0.157(9)\text{\AA}$ i N(8) $-0.280(9)\text{\AA}$, que estan enllaçats a l'anell de sis baules, ho són en llocs oposats als àtoms C(6) i C(9). Aquest fet produeix una localització electrònica més alta en els enllaços N(1)-C(5), C(7)-C(8), C(6)-N(61) i N(81)-O(82); augmenta les longituds de N(61)-O(62) i N(61)-O(63) (valor mitjà 1.253\AA) respecte a les dels enllaços N(81)-O(82) i N(81)-O(83) (valor mitjà 1.224\AA); i produeix, també, una conformació endo en el substituent metòxid.

El caràcter $C(sp^3)$ de l'àtom C(9) dóna un angle d'enllaç més gran a C(5)-N(1)-C(9) i C(7)-C(8)-C(9) respecte als teòrics 120° . Les longituds interatòmiques entre els primers àtoms de cada substituent són pròximes a 3.086\AA (valor mitjà entre $3.071(10)$ i $3.098(9)\text{\AA}$).

Cada molècula té els àtoms N(3), N(4), O(62), O(63) i O(83) coordinats amb ions de potassi, amb longituds inter-atòmiques compreses entre 2.795(7) i 3.039(6)Å. L'àtom O(62) és a una distancia més curta del K que el O(63), cosa que justifica que l'enllaç N(61)-O(62) tingui una longitud superior. L'àtom O(82) no està coordinat amb el K, la qual cosa confereix un cert caracter de doble enllaç al que té amb l'àtom N(81).

En un treball de C.K. Lowe-Ma, R.A. Nissan i W.S. Wilson [3], s'atribueix l'estructura i la fórmula del 4,6-dinitrotetrazolo(1,5-a)piridina de sodi a l'esquema I del seu treball, la qual cosa sembla completament errònia a la vista de l'estructura cristallina del 6,8-dinitrotetrazolo(1,5-a)piridina de potassi determinada en el present treball.

REFERÈNCIES

1. ILLUMINATI, G., *Adv. Heterocycl. Chem.*, (1964), 285.
2. CHUPAKHIN, O. N., CHARUSHIN, V. N. i VAN DER PLAS, H. C., *Tetrahedron*, **44** (1988) 1.
3. LOWE-MA, C. K., NISSAN, R. A. i WILSON, W. S., *J. Org. Chem.*, **55** (1990) 3755.
4. TERRIER, F., *Chem. Rev.*, **82** (1982) 77.
5. ILLUMINATI G., i STAEGER, F., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **34** (1983) 305.
6. SHELDRIK, G. M., ShelX, a program for crystal structure determination, University of Göttingen, DFR, (1986).
7. BEURKENS, P. T., BOSMAN, W. P., DOESBURG, H. N., GOULD, R. D., VAN DER HARK, TH. E., PRICK, P. A. J., NORDIK, J. H., BEURKENS, G. i PARTHASARTI, V., *Dirdif, Technical Rep. (1981-82)*, Crystallography Lab. Toernooiveld, Nijmegen, The Netherlands.
8. SHELDRIK, G. M., ShelX, University of Cambridge, England (1976).
9. *International Tables of X-ray Crystallography*. Kynoch Press. IV (1974) 99-100 and 149.
10. GOLIC, L., LEBAN, I., STANOVNIK, R. i TISLER, M., *Acta Cryst.*, **B34** (1) (1978) 136.

(Original rebut per a publicació
el dia 7 de juliol de 1994)