Atti Accademia Nazionale dei Lincei

Classe Scienze Fisiche Matematiche Naturali

Rendiconti

Luca Fanfani, Pier Francesco Zanazzi

La struttura cristallina e molecolare del 2-Br-metil-3,4-diacetil—5-metil-furano

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. **45** (1968), n.3-4, p. 158–172.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_45_3-4_158_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

Articolo digitalizzato nel quadro del programma bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica) SIMAI & UMI
http://www.bdim.eu/

Cristallografia. — *La struttura cristallina e molecolare del 2–Br–metil–3,4–diacetil–5–metil–furano.* Nota (*) di LUCA FANFANI e PIER FRANCESCO ZANAZZI (**), presentata dal Socio G. CAROBBI.

SUMMARY. — 2–Brmethyl–3,4–diacetyl–5–methylfurane crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$, with the following lattice parameters: $a = 15.351 \pm 0.005$ Å, $b = 8.416 \pm \pm 0.016$ Å, $c = 8.173 \pm 0.016$ Å, $\beta = 99^\circ 20' \pm 7'$. The structure was determined from a three–dimensional Patterson function computed with Weissenberg data and refined by successive Fourier syntheses and least square method. The final R value is 0.12 for 699 observed reflections. The heterocyclic ring is planar and bond distances and angles are in agreement with those reported by other authors. The bromine atom, as well as the oxygen atoms and the CH_3 groups of the two acetyls, are out of the ring plane.

È stata determinata la struttura cristallina e molecolare del 2–Brmetil–3,4–diacetil–5–metil–furano, allo scopo di portare un contributo alla conoscenza dei derivati di questo eterociclo. La sostanza è stata sintetizzata a partire da acido bromidrico e 3,4–diacetil–3–esen–2,5–dione, durante le ricerche svolte presso l'Istituto di Chimica Organica dell'Università di Firenze sulle proprietà di quest'ultimo composto (Adembri, De Sio, Nesi e Scotton, 1968) [1].

PARTE SPERIMENTALE.

Il composto è stato ricristallizzato per lenta evaporazione da una soluzione di alcool etilico. Il suo punto di fusione è 84–86° C.

I cristalli, incolori e trasparenti, sono birifrangenti biassici; si presentano come tavolette appiattite secondo {100} e delimitate dal prisma {011}. Esse lentamente si alterano per esposizione all'aria ed alla luce, diventando brune ed opache. La densità misurata col metodo dei liquidi pesanti, impiegando una soluzione acquosa di iodomercurato di potassio, è risultata 1,63 g/cm^3.

La indagine roentgenografica ha permesso di stabilire che i cristalli appartengono al sistema monoclino, gruppo spaziale $P2_1/c$. Le costanti della cella sono state determinate da fotogrammi Weissenberg basali $h0l$ e $hk0$ e raffinate col metodo dei minimi quadrati utilizzando i valori degli angoli 2ϑ misurati per 40 effetti di diffrazione scelti fra quelli a più alto angolo di Bragg.

(*) Pervenuta all'Accademia il 7 ottobre 1968.

(**) Istituto di Mineralogia dell'Università di Perugia. Sezione di Perugia del Centro Nazionale di Cristallografia del C.N.R.

I valori ottenuti sono:

$$a = 15{,}351 \pm 0{,}005 \text{ Å}$$
$$b = 8{,}416 \pm 0{,}016 \text{ Å}$$
$$c = 8{,}173 \pm 0{,}016 \text{ Å}$$
$$\beta = 99^{\circ}\,20' \pm 7'.$$

La densità calcolata, assumendo 4 molecole Br C_{10} O_3 H_{11} presenti nella cella elementare, è $D_x = 1{,}65$ g/cm^3, in buon accordo col valore sperimentale. Il coefficiente di assorbimento lineare per la radiazione Cu$K\alpha$ è $\mu = 57{,}8$ cm^{-1}.

Per la raccolta delle intensità degli effetti di diffrazione necessari allo studio strutturale sono stati ripresi i livelli Weissenberg da $h\,0\,l$ ad $h\,5\,l$ con la tecnica della equinclinazione, utilizzando un cristallo di dimensioni $0{,}5 \times 0{,}5 \times 0{,}1$ mm. È stata impiegata la radiazione Cu$K\alpha$ filtrata con nichel.

Le intensità integrate sono state misurate con un microdensitometro e sono state poste approssimativamente su una stessa scala relativa in base ai tempi di esposizione dei vari livelli. Sono stati raccolti 1236 riflessi indipendenti, 537 dei quali erano troppo deboli per poter essere misurati. A questi è stata assegnata una intensità leggermente inferiore a quella minima osservata in zone adiacenti del fotogramma.

Le intensità sono state corrette per il fattore di Lorentz–polarizzazione, È stata trascurata la correzione per l'assorbimento.

DETERMINAZIONE E RAFFINAMENTO DELLA STRUTTURA.

È stata calcolata una sintesi di Patterson tridimensionale; i due più elevati massimi della funzione, uno sulla linea di Harker a 0 ; 0,20; 1/2 ed uno sul piano di Harker a 0,06; 1/2; 0,07 erano facilmente attribuibili a vettori Br—Br.

Venivano quindi assegnate all'atomo di Bromo della unità asimmetrica le coordinate $x = 0{,}030$; $y = 0{,}650$; $z = 0{,}285$, molto vicine ai valori ottenuti dopo il raffinamento.

Le coordinate degli altri atomi della molecola sono state ottenute da una sintesi di Fourier tridimensionale calcolata usando come coefficiente i fattori di struttura osservati con i segni dovuti al contributo del solo Bromo.

Una migliore approssimazione è stata realizzata mediante altre sintesi di Fourier tridimensionali fino ad un valore dell'indice di discrepanza R, definito come $\frac{\Sigma \| F_o | - | F_c \|}{\Sigma | F_o |}$, uguale a 0,23 per i soli riflessi osservati.

Un primo raffinamento della struttura col metodo dei minimi quadrati è stato effettuato mediante un programma scritto da Albano, Bellon, Pompa e Scatturin (1963) [2]. Il programma permette di raffinare le posizioni atomiche e i fattori termici isotropi individuali, risolvendo la matrice con l'approssimazione dei blocchi diagonali.

Ai fattori di struttura è stato assegnato il peso $\sqrt{w} = 1/(a + F_o + c \cdot F_o^2)$, dove $a \simeq 2/F_{min}$ e $c \simeq 2/F_{max}$, come proposto da Cruickshank (1961) [3]. I riflessi non osservati erano esclusi dal calcolo. Dopo tre cicli di raffinamento, quando l'indice R era sceso a 0,17, è stato deciso di continuare il raffinamento con il programma di Busing e Levy adattato per l'elaboratore IBM 7090 da Stewart (1964) [4].

TABELLA I.

Coordinate atomiche in frazioni dei lati della cella e parametri termici in $Å^2$; *tra parentesi le relative deviazioni standard. Per il bromo, il fattore termico è espresso nella forma* $e^{-1/4(h^2a^{*2}B_{11}+\cdots+2hla^*c^*B_{13})}$.

ATOMO	x/a	y/b	z/c	B
Br	0,0296 (1)	0,6481 (4)	0,2824 (3)	(*)
O_1	0,1588 (7)	0,3395 (19)	0,4588 (14)	2,4 (3)
O_2	0,2767 (10)	0,7329 (21)	0,2548 (19)	4,2 (5)
O_3	0,4122 (9)	0,3692 (20)	0,2491 (17)	3,6 (4)
C_1	0,1287 (11)	0,6219 (27)	0,4661 (22)	2,6 (4)
C_2	0,1851 (10)	0,4933 (26)	0,4309 (21)	2,1 (4)
C_3	0,2644 (9)	0,4953 (23)	0,3863 (20)	1,5 (3)
C_4	0,2888 (10)	0,3309 (26)	0,3757 (20)	1,9 (4)
C_5	0,2239 (11)	0,2424 (27)	0,4204 (23)	2,3 (5)
C_6	0,3127 (10)	0,6345 (27)	0,3514 (21)	2,2 (4)
C_7	0,4010 (11)	0,6649 (28)	0,4485 (23)	2,7 (4)
C_8	0,3692 (11)	0,2716 (27)	0,3139 (24)	2,3 (5)
C_9	0,3998 (14)	0,0995 (30)	0,3351 (27)	3,7 (6)
C_{10}	0,2039 (12)	0,0728 (30)	0,4408 (25)	3,0 (6)

(*) $B_{11}=2,8$ (1); $B_{22}=4,0$ (2); $B_{33}=6,7$ (1); $B_{12}=0,5$ (1); $B_{13}=0,5$ (1); $B_{23}=2,5$ (1).

Questa seconda serie di calcoli è stata effettuata presso il Centro Nazionale di Calcolo Elettronico dell'Università di Pisa.

Come schema di pesaggio è stato usato quello di Hughes (1941) [5] con $\sqrt{w} = 1$ per i riflessi osservati con $F_o \leq 4\,F_{min}$ e i riflessi non osservati con $F_{calc} > F_{min}$, $\sqrt{w} = 4\,F_{min}/F_o$ per i riflessi osservati con $F_o > 4\,F_{min}$ e $\sqrt{w} = 0$ per i riflessi non osservati con $F_{calc} \leq F_{min}$.

Dopo due cicli a matrice completa con i fattori termici isotropi è stato tentato il raffinamento con i fattori anisotropi, ma i risultati non sono stati soddisfacenti perché alcuni dei parametri termici assumevano valori negativi, perdendo così ogni significato fisico. Ciò è da attribuirsi alla imperfezione dei dati sperimentali, probabilmente dovuta all'alterarsi del cristallo durante le riprese, ed anche al fatto che è stata trascurata la correzione per l'assorbimento.

È stato quindi deciso di continuare il raffinamento lasciando per gli atomi leggeri i fattori termici isotropi ed assegnando al solo bromo un parametro termico anisotropo.

Dopo due cicli di minimi quadrati l'indice R è sceso al valore finale di 0,12 per tutti i riflessi osservati.

Le coordinate atomiche e i fattori termici come risultano dall'ultimo ciclo di raffinamento sono riportati con le rispettive deviazioni standard in Tabella I. I fattori di struttura osservati e calcolati sono mostrati in Tabella II. Per i calcoli sono stati impiegati i fattori atomici di scattering desunti dalle International Tables for X-Ray Crystallography (1962) [6] per Br, O, e C; per il bromo è stata applicata la correzione per la dispersione anomala.

TABELLA II.

Fattori di struttura osservati e calcolati ($\times$ 10); *l'asterisco indica i riflessi non osservati.*

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
0	0	2	948	—905	3	0	—6	306	—330	6	0	—6	321	—339
		4	626	548			8	142*	154			8	125*	—218
		6	265	—306			—8	149*	81			—8	147*	74
		8	148*	—46	4	0	0	452	577	7	0	0	844	710
1	0	2	1430	1023			2	873	—625			2	113*	—50
		—2	2253	—1795			—2	1110	—928			—2	515	—590
		4	762	715			4	635	—563			4	137*	—84
		—4	246	211			—4	903	834			—4	563	560
		6	140*	32			6	268	—275			6	151*	187
		—6	273	—307			—6	150	—206			—6	328	—344
		8	147*	—22			8	138*	12			8	116*	60
		—8	149*	—83			—8	158	236			—8	217	282
2	0	0	49*	—30	5	0	0	1240	1090	8	0	0	108*	80
		2	1479	—1147			2	96*	—92			2	324	382
		—2	1351	—1121			—2	686	—596			—2	453	—619
		4	970	866			4	124*	8			4	143*	—212
		—4	342	314			—4	945	820			—4	381	420
		6	298	308			6	150*	—131			6	149*	238
		—6	248	—247			—6	219	—232			—6	153	—231
		8	145*	—82			8	248	—380			8	104*	—32
		—8	149*	25			—8	148*	27			—8	141*	46
3	0	0	865	1013	6	0	0	151	190	9	0	0	542	—478
		2	1901	—1518			2	255	337			2	289	293
		—2	2144	—1645			—2	352	—337			—2	120*	10
		4	229	—185			4	131*	—170			4	309	—380
		—4	640	593			—4	480	464			—4	275	319
		6	342	351			6	375	415			6	144*	245

Segue: TABELLA II.

h	*k*	*l*	Fo	Fc	*h*	*k*	*l*	Fo	Fc	*h*	*k*	*l*	Fo	Fc
9	0	—6	218	—264	18	0	—2	246	262	4	1	—1	633	—548
		8	89*	—128			—4	157	—190			2	909	—762
		—8	137*	97	19	0	—2	118	162			—2	554	—456
10	0	0	127*	51	0	1	1	845	778			3	711	—630
		2	225	218			2	67*	27			—3	373	—282
		—2	128*	—67			3	203	—209			4	915	817
		4	250	—317			4	525	453			—4	165	—146
		—4	140*	137			5	122*	127			5	135*	—31
		6	137*	164			6	215	—246			—5	232	192
		—6	204	—270			7	150*	—120			6	288	—308
		8	64*	—49	1	1	1	928	837			—6	139*	102
		—8	132*	59			—1	328	—341			7	150*	—59
11	0	0	335	—340			2	819	—724			—7	149*	15
		2	441	444			—2	68*	—12			—8	147*	—82
		—2	162	—160			3	89*	—66	5	1	0	863	795
		4	300	—360			—3	451	—383			1	365	415
		—4	146*	101			4	936	809			—1	676	—635
		6	126*	139			—4	444	—386			2	638	—588
		—6	174	—194			5	381	368			—2	755	—667
		—8	124*	99			—5	178	165			3	358	—348
12	0	0	362	—379			6	210	—208			—3	570	493
		2	365	335			—6	238	226			4	516	501
		—2	171	164			7	165	—184			—4	217	233
		4	258	—250			—7	149*	—79			5	153	147
		—4	151	132			—8	148*	—60			—5	127*	108
		6	113*	77	2	1	0	301	394			6	149*	—82
		—6	148*	—100			1	60*	—60			—6	141*	49
		—8	108*	196			—1	293	—297			7	213	—287
13	0	0	378	—387			2	1502	—1266			—7	150*	0
		2	403	404			—2	175	—126			—8	147	—148
		—2	298	276			3	93*	—38	6	1	0	237	268
		4	205	—267			—3	87*	—70			1	370	461
		—4	151*	—83			4	272	246			—1	118	—145
		6	119	178			—4	104*	—10			2	431	—481
		—6	142*	37			5	431	377			—2	232	—224
14	0	0	329	—329			—5	215	217			3	528	—514
		2	291	311			6	198	—216			—3	474	400
		—2	217	222			—6	339	328			4	391	385
		4	206	—246			7	150*	—80			—4	117*	—130
		—4	149*	46			—7	253	—270			5	274	292
		—6	134*	—72			—8	148*	—103			—5	131*	—25
15	0	0	277	—269	3	1	0	377	377			—6	143*	—72
		2	282	327			1	261	268	7	1	0	716	676
		—2	286	283			—1	318	—284			1	733	758
		4	111*	—121			2	82*	—79			—1	154	—177
		—4	143*	—119			—2	1004	735			2	794	—876
		—6	122*	—55			3	870	—743			—2	662	—682
16	0	0	332	—382			—3	89*	—67			3	228	—251
		2	235	272			4	114*	84			—3	217	281
		—2	255	243			—4	193	—181			4	199	207
		4	88*	—136			5	451	457			—4	122*	60
		—4	171	—211			—5	262	—227			5	147*	65
		—6	107*	97			6	323	—323			—5	135*	—65
17	0	0	223	—263			—6	208	231			—6	146*	148
		2	111	188			7	150*	—3	8	1	0	738	654
		—2	257	248			—7	149*	—91			1	664	646
		—4	119*	—59			—8	148*	—140			—1	759	—615
18	0	0	153	—234	4	1	0	1176	1185			2	394	—439
		2	81*	175			1	435	436			—2	476	—583

Segue: TABELLA II.

h	*k*	*l*	Fo	Fc	*h*	*k*	*l*	Fo	Fc	*h*	*k*	*l*	Fo	Fc
8	1	3	132*	—127	14	1	—2	475	—452	3	2	3	293	257
		—3	250	254			—3	150*	168			—3	841	—754
		4	143*	140			—4	157	158			4	113*	—7
		—4	445	458			—5	143*	—56			—4	173	—134
		5	186	266			—6	132*	—113			5	129*	—6
		—5	267	—296	15	1	0	147*	—27			—5	446	401
		—6	148*	—98			1	144*	46			6	141*	—81
9	1	0	646	588			—1	148*	—101			—6	136*	93
		1	186	187			—2	182	—169			7	145*	—85
		—1	561	—548			—3	231	241			—7	145*	—70
		2	484	—516			—4	256	297	4	2	0	107	—138
		—2	422	—482			—5	134*	—160			1	669	—653
		3	188	—220	16	1	0	138*	129			—1	803	811
		—3	126*	170			1	133*	30			2	105	68
		4	203	277			—1	140*	—18			—2	599	480
		—4	266	270			—2	140*	—64			3	410	351
		5	151*	163			—3	137*	65			—3	1010	—884
		—5	144*	—49			—4	197	222			4	118*	39
		—6	150*	—174	0	2	1	1193	—1071			—4	327	—270
10	1	0	609	534			2	580	508			5	133*	4
		1	302	246			3	477	418			—5	621	585
		—1	480	—430			4	260	—254			6	143*	—28
		2	223	—240			5	183	—174			—6	159	142
		—2	347	—341			6	136*	—24			7	143*	—15
		3	288	—309			7	145*	—85			—7	148	—185
		—3	360	440	1	2	1	866	—899	5	2	0	80*	—29
		—4	167	251			—1	1408	1309			1	217	—236
		—5	147*	—185			2	140	105			—1	578	619
		—6	151*	143			—2	276	240			2	96*	—17
11	1	0	521	466			3	834	720			—2	87*	63
		1	315	280			—3	1119	—977			3	109*	—112
		—1	300	—257			4	106*	84			—3	232	—304
		2	145*	—108			—4	175	—152			4	123*	79
		—2	464	—452			5	227	—227			—4	111*	—52
		3	169	—219			—5	477	443			5	197	195
		—3	257	259			6	143	—130			—5	367	372
		—4	356	457			—6	135*	34			6	155	—133
		—5	150*	—203			7	154*	89			—6	138*	27
		—6	150*	—166			—7	154	—175			7	141*	—179
12	1	0	427	377	2	2	0	120	—155			—7	209	—212
		1	306	287			1	1039	—943	6	2	0	89*	—20
		—1	290	—269			—1	864	741			1	177	—188
		2	271	—253			2	78	55			—1	618	711
		—2	380	—357			—2	213	—135			2	104*	—91
		—3	216	259			3	390	343			—2	165	218
		—4	223	310			—3	549	—533			3	116*	104
		—5	150*	—165			4	136	118			—3	915	—799
		—6	146*	—268			—4	103*	26			4	255	247
13	1	0	295	294			5	125*	—74			—4	167	—138
		1	158	151			—5	286	288			5	140*	145
		—1	326	—280			6	139*	—32			—5	252	262
		—2	334	—322			—6	135*	—67			6	178	—178
		—3	223	203			7	145*	—59			—6	140*	—31
		—4	150*	87			—7	144*	—109			7	137*	53
		—5	148*	—190	3	2	0	509	—579			—7	345	—352
		—6	161	—192			1	523	—595	7	2	0	188	—137
14	1	0	150*	38			—1	1596	1240			1	174	—139
		1	150*	9			2	112	119			—1	98*	63
		—1	191	—190			—2	608	516			2	112*	—47

Segue: TABELLA II.

h	*k*	*l*	Fo	Fc	*h*	*k*	*l*	Fo	Fc	*h*	*k*	*l*	Fo	Fc
7	2	—2	138	141	11	2	2	142*	—11	17	2	—1	233	—242
		3	198	—233			—2	246	241			2	96*	—18
		—3	675	—639			3	145*	—102			—2	119*	—127
		4	135*	82			—3	138*	—131			3	118	—132
		—4	378	—382			4	144*	57			—3	221	211
		5	217	230			—4	142*	—225	18	2	0	96*	3
		—5	192	230			5	174	195			1	166	208
		6	144*	40			—5	200	258			—1	146	—185
		—6	142*	35			—6	143*	—94			2	64*	—81
		7	132*	—149			—7	185	—247			—2	101*	—73
		—7	145*	—83	12	2	0	203	196			—3	151	173
8	2	0	143	—135			1	347	305	19	2	0	63*	40
		1	113*	—32			—1	359	—331			—1	146	—207
		—1	107*	101			2	145*	—78			—2	74*	—22
		2	121*	—83			—2	233	—237			—3	115	173
		—2	110*	63			3	238	—234	0	3	1	672	—568
		3	244	—290			—3	143*	124			2	77*	—111
		—3	386	—427			4	139*	159			3	328	323
		4	140*	46			—4	243	—279			4	116*	72
		—4	214	—178			5	268	312			5	473	—476
		5	145*	182			—5	145*	—88			6	149*	—72
		—5	463	482			—6	139*	53			7	155*	148
		6	141*	—96			—7	126*	—166	1	3	0	96	—68
		—6	144*	186	13	2	0	145*	—43			1	705	—622
		7	124*	136			1	311	303			—1	341	263
		—7	144*	—176			—1	225	—200			2	130	100
9	2	0	163	112			2	144*	—131			—2	231	182
		1	122*	16			—2	263	—263			3	482	441
		—1	116*	26			3	332	—346			—3	212	201
		2	246	—255			—3	145*	—89			4	148	—85
		—2	119*	20			4	130*	102			—4	205	—170
		3	277	—325			—4	145*	102			5	544	—511
		—3	125*	—72			5	180	210			—5	331	—274
		4	208	230			—5	141*	—70			6	150*	7
		—4	132*	46			—6	133*	126			—6	148*	126
		5	144*	178	14	2	0	145*	—23			7	155*	85
		—5	268	294			1	286	284			—7	223	262
		6	135*	—123			—1	508	—479	2	3	0	222	259
		—6	232	230			2	178	—212			1	149	—220
		7	114*	—123			—2	145*	110			—1	157	—134
		—7	142*	—141			3	280	—293			2	156	—133
10	2	0	126*	99			—3	144*	25			—2	326	—236
		1	416	393			—4	141*	75			3	471	420
		—1	230	192	15	2	0	194	228			—3	278	232
		2	151	—165			1	183	190			4	222	200
		—2	155	150			—1	324	—301			—4	179	163
		3	386	—434			2	130*	—125			5	349	—329
		—3	132*	22			—2	141*	42			—5	223	—189
		4	145*	44			3	253	—271			6	206	—195
		—4	138*	94			—3	280	287			—6	148*	13
		5	143	208	16	2	0	164	188			7	154*	168
		—5	145	233			1	274	292			—7	349	334
		6	127*	—8			—1	166	—146	3	3	0	135	172
		—6	145*	43			2	115*	75			1	756	—729
		7	131	—183			—2	132*	—93			—1	549	459
		—7	138*	16			3	191	—201			2	268	—226
11	2	0	182	155			—3	179	209			—2	84*	4
		1	529	503	17	2	0	116*	27			3	800	721
		—1	133*	—27			1	271	315			—3	460	387

Segue: TABELLA II.

h	*k*	*l*	Fo	Fc	*h*	*k*	*l*	Fo	Fc	*h*	*k*	*l*	Fo	Fc
3	3	4	323	296	7	3	—4	204	225	13	3	1	271	—253
		—4	135	124			5	155*	—39			—1	155*	133
		5	464	—464			—5	146*	95			2	152*	—136
		—5	134*	58	8	3	0	121*	—35			—2	155*	—26
		6	153*	—121			1	752	—743			3	146*	67
		—6	149*	6			—1	780	745			—3	343	—348
		7	153*	139			2	134*	—103			4	132*	38
		—7	155*	163			—2	123*	37			—4	153*	124
4	3	0	441	377			3	166	224			—5	276	315
		1	375	—414			—3	472	—472	14	3	0	222	224
		—1	902	781			4	152*	62			1	194	—180
		2	169	—195			—4	145	165			—1	228	210
		—2	123	—151			5	226	—311			2	155	—154
		3	657	639			—5	232	239			—2	147*	—130
		—3	190	145	9	3	0	424	406			3	134*	—101
		4	131*	113			1	353	—340			—3	152*	—145
		—4	142	76			—1	570	530			4	117*	24
		5	164	—164			2	299	—285			—4	148*	58
		—5	358	—316			—2	132*	—120			—5	139*	163
		6	155*	—3			3	306	321	15	3	0	145*	5
		—6	150*	—52			—3	190	—305			1	141*	—38
		7	151*	125			4	155*	168			—1	267	253
		—7	155*	65			—4	226	255			2	132*	70
5	3	0	90*	—2			5	109*	—118			—2	147*	—97
		1	463	—575			—5	194	269			3	143	—174
		—1	425	525	10	3	0	407	304			—3	249	—243
		2	120	35			1	524	—493			4	96*	—32
		—2	98*	—116			—1	633	549			—4	138*	44
		3	625	604			2	149*	—61			—5	144	207
		—3	592	—495			—2	142	—175	16	3	0	133*	—23
		4	98*	112			3	224	243			1	126*	136
		—4	124*	—17			—3	218	—266			—1	136*	106
		5	330	—323			4	155*	125			—2	135*	—12
		—5	139*	—125			—4	151*	149			—3	132*	—123
		6	155*	—138			5	147*	11			—4	124*	8
		—6	151*	—87			—5	201	293			—5	111*	150
		7	147*	197	11	3	0	219	165	17	3	—1	119*	7
		—7	155*	89			1	269	—251			—2	119*	—59
6	3	0	256	246			—1	749	658			—3	137	—137
		1	612	—700			2	154*	—110	0	4	1	211	298
		—1	265	342			—2	198	—199			2	560	502
		2	440	—427			3	155*	123			3	383	—324
		—2	373	—338			—3	294	—306			4	510	—443
		3	693	647			4	181	188			5	112*	32
		—3	312	—300			—4	154*	15	1	4	0	287	—557
		4	332	312			5	139*	26			1	687	614
		—4	129*	49			—5	155*	78			—1	209	—290
		5	235	—251	12	3	0	153*	59			2	478	425
		—5	142*	—7			1	154*	—132			—2	383	429
		6	154*	—137			—1	355	332			3	318	—259
		—6	152*	—152			2	155*	—108			—3	423	359
7	3	0	306	282			—2	199	—220			4	326	—284
		1	860	—844			3	152*	115			—4	508	—435
		—1	379	385			—3	605	—592			5	113*	—128
		2	305	—341			4	144*	52			—5	111*	62
		—2	476	—455			—4	155*	142			6	122*	15
		3	261	312			5	127*	52			—6	121*	143
		—3	355	—343			—5	153*	117			7	121*	57
		4	148*	93	13	3	0	155*	26			—7	122*	6

Segue: TABELLA II.

h	*k*	*l*	F_o	F_c	*h*	*k*	*l*	F_o	F_c	*h*	*k*	*l*	F_o	F_c
1	4	8	107*	—127	5	4	—3	221	190	8	4	—7	156	170
		—8	111*	118			4	113*	—41			8	45*	82
2	4	0	881	—971			—4	841	—684	9	4	0	109*	8
		1	525	477			5	222	—216			1	112*	—97
		—1	219	—267			—5	216	—212			—1	108*	—58
		2	769	633			6	122*	—16			2	117*	34
		—2	725	633			—6	281	287			—2	110*	73
		3	363	262			7	111*	97			3	264	261
		—3	416	349			—7	121*	121			—3	114*	149
		4	329	—285			8	89*	19			4	123*	56
		—4	530	—450			—8	139	—181			—4	119*	—54
		5	115*	—54	6	4	0	397	—305			5	117*	—163
		—5	157	—131			1	90*	—26			—5	123*	—59
		6	122*	124			—1	206	—244			6	183	—200
		—6	515	475			2	160	128			—6	198	233
		7	120*	82			—2	90*	96			7	79*	60
		—7	122*	—89			3	108*	37			—7	113*	67
		8	104*	—10			—3	408	344	10	4	0	115*	—35
		—8	111*	—53			4	187	173			1	291	—249
3	4	0	522	—524			—4	321	—299			—1	115*	—5
		1	181	188			5	224	—220			2	192	—177
		—1	535	—491			—5	117*	—18			—2	295	237
		2	183	209			6	120*	—54			3	289	238
		—2	970	773			—6	123*	142			—3	140	141
		3	92*	—16			7	106*	47			4	287	272
		—3	193	167			—7	120*	93			—4	122*	—70
		4	145	—144			8	80*	50			5	112*	—84
		—4	99*	—75			—8	107*	—175			—5	204	—217
		5	117*	72	7	4	0	607	—423			6	135	—155
		—5	275	—225			1	98*	61			—6	119*	104
		6	129	15			—1	93*	—70			7	62*	78
		—6	291	278			2	171	—148			—7	108*	26
		7	118*	166			—2	244	262	11	4	0	562	454
		—7	122*	—29			3	188	223			1	241	—190
		8	100*	44			—3	505	439			—1	120*	82
		—8	111*	—101			4	142	145			2	408	—330
4	4	0	114	—5			—4	388	—354			—2	120*	—65
		1	231	210			5	184	—164			3	122*	83
		—1	618	—531			—5	272	—257			—3	122*	49
		2	280	256			6	116*	—51			4	233	221
		—2	837	662			—6	123*	100			—4	123*	—26
		3	97*	—76			7	99*	82			5	142	—128
		—3	397	357			—7	119*	25			—5	121*	—162
		4	109*	—15			8	68*	126			6	81*	—72
		—4	281	—296			—8	104*	—54			—6	115*	20
		5	149	—175	8	4	0	102*	50			—7	101*	125
		—5	254	—224			1	105*	—58	12	4	0	123*	131
		6	123*	—68			—1	101*	—46			1	123*	—137
		—6	121*	48			2	329	—321			—1	123*	81
		7	115*	148			—2	104*	142			2	122*	—15
		—7	122*	24			3	189	209			—2	160	—138
		8	95*	97			—3	109*	119			3	241	210
		—8	110*	—71			4	123*	12			—3	123*	—25
5	4	0	498	—408			—4	212	—252			4	132	131
		1	82*	—72			5	121*	—132			—4	122*	—75
		—1	293	—319			—5	253	—248			5	112	—119
		2	91*	488			6	111*	—148			—5	118*	—75
		—2	661	523			—6	253	267			6	63*	—100
		3	176	132			7	91*	102			—6	109*	58

Segue: TABELLA II.

h	*k*	*l*	Fo	Fc	*h*	*k*	*l*	Fo	Fc	*h*	*k*	*l*	Fo	Fc
12	4	—7	93*	74	0	5	6	222	288	4	5	—5	121*	69
13	4	0	122*	116			7	121*	—50			6	124*	114
		1	309	—264	1	5	0	74	—159			—6	205	—181
		—1	122*	68			1	185	185			7	111*	3
		2	254	—253			—1	247	—196			—7	121*	57
		—2	122*	—121			2	88	132			—8	104*	89
		3	197	162			—2	246	—218	5	5	0	364	—425
		—3	121*	—1			3	169	116			1	195	176
		4	252	273			—3	225	—196			—1	192	173
		—4	118*	28			4	164	—228			2	356	430
		5	76*	—52			—4	436	371			—2	139	—36
		—5	112*	—23			5	121*	11			3	112*	73
		—6	101*	40			—5	120*	12			—3	110	—125
14	4	0	278	242			6	169	168			4	206	—257
		1	178	—167			—6	188	—199			—4	118	—102
		—1	228	205			7	119*	—25			5	126*	—47
		2	316	—287			—7	121*	—17			—5	261	210
		—2	193	—183			—8	203	242			6	180	228
		3	99*	70	2	5	0	113	—213			—6	126*	—80
		—3	116*	43			1	203	—148			7	105*	—18
		4	142	146			—1	59	—41			—7	120*	—65
		—4	112*	76			2	432	453			—8	126	157
		5	48*	—39			—2	207	135	6	5	0	773	—727
		—5	104*	—13			3	105	—55			1	100*	7
		—6	90*	—38			—3	152	—112			—1	95*	—8
15	4	0	239	183			—4	166	171			2	355	435
		1	105*	—76			5	237	157			—2	309	357
		—1	111*	162			—5	123	107			3	193	187
		2	214	—205			6	322	324			—3	108*	—60
		—2	151	—161			—6	126*	—89			4	405	—420
		3	84*	98			7	117*	8			—4	117*	29
		—3	108*	—77			—7	122*	32			5	125*	—31
		4	60*	64			—8	105*	33			—5	124*	88
		—4	102*	70	3	5	0	206	—347			6	148	139
		—5	92*	—50			1	118	—101			—6	158	125
		—6	76*	—28			—1	104	117			7	99*	120
16	4	0	234	231			2	537	502			—7	274	—263
		1	107	—119			—2	80*	57	7	5	0	469	—460
		—1	100*	103			3	158	—113			1	108*	—76
		2	125	—168			—3	204	—168			—1	104	99
		—2	175	—169			4	475	—459			2	370	460
		3	61*	104			—4	151	155			—2	649	663
		—3	96*	—83			5	124*	—64			3	122*	44
		—4	89*	110			—5	257	236			—3	178	—150
17	4	0	95	131			6	180	200			4	254	—302
		1	85	—121			—6	226	—248			—4	120*	—96
		—1	85*	116			7	164	176			5	124*	—32
		2	82	—104			—7	122*	—116			—5	213	—93
		—2	108	—136			—8	105*	41			6	112*	79
		—3	81*	—84	4	5	0	332	—394			—6	125*	49
18	4	0	127	183			1	83*	65			7	90*	111
		—1	61*	67			—1	77*	67			—7	115*	—58
		—2	101	—130			2	523	536	8	5	0	116	—219
		—3	54*	—110			—2	274	267			1	115*	—3
0	5	1	295	299			3	130	—94			—1	118	—102
		2	416	400			—3	131	66			2	322	377
		3	233	—197			4	284	—335			—2	233	337
		4	256	—275			—4	159	—94			3	125*	46
		5	120*	—3			5	169	—143			—3	279	—290

Segue: TABELLA II.

h	*k*	*l*	Fo	Fc	*h*	*k*	*l*	Fo	Fc	*h*	*k*	*l*	Fo	Fc
8	5	4	126*	—173	10	5	—5	124*	101	13	5	2	128	100
		—4	125	—166			6	84	84			—2	210	243
		5	120*	—114			—6	116*	51			3	152	163
		—5	157	144	11	5	0	472	—441			—3	120*	—40
		6	105*	37			1	126*	79			4	87*	27
		—6	123*	—70			—1	125*	97			—4	115*	—111
		7	79	101			2	125*	49			—5	106*	64
		—7	112*	—3			—2	292	337			—6	123	160
9	5	0	465	—448			3	121*	67	14	5	0	143	—131
		1	229	—161			—3	126*	—40			1	127	—111
		—1	200	—166			4	144	—156			—1	116*	10
		2	508	515			—4	174	—238			2	137	100
		—2	331	395			5	116	—126			—2	388	364
		3	126*	53			—5	120*	3			3	89*	—3
		—3	122*	96			6	64*	—14			—3	112*	43
		4	123*	—116			—6	110*	118			—4	157	—183
		—4	261	—341	12	5	0	211	—194	15	5	0	103*	15
		5	115	—129			1	124*	40			1	97*	—21
		—5	142	172			—1	126*	—22			—1	105*	52
		6	95*	38			2	121*	105			2	87*	—22
		—6	120*	79			—2	334	329			—2	105*	99
10	5	0	554	—524			3	185	181			—3	101*	—18
		1	197	—150			—3	124*	—26			—4	207	—231
		—1	292	231			4	101*	—71	16	5	0	87*	—70
		2	231	239			—4	165	—223			1	79*	—39
		—2	185	239			5	79*	—71			—1	91*	—33
		3	125*	46			—5	114*	8			—2	90*	27
		—3	125*	44			—6	137	198	17	5	0	63*	—61
		4	119*	—12	13	5	0	176	—170			—1	69*	14
		—4	242	—323			1	129	—125			—2	88	104
		5	113	—122			—1	122*	—13					

DISCUSSIONE DELLA STRUTTURA.

La struttura del 2–Brmetil–3,4–diacetil–5–metil–furano proiettata secondo l'asse cristallografico *c* è mostrata in fig. 1. L'anello eterociclico è planare nei limiti degli errori sperimentali; l'equazione del piano quadratico medio calcolata per i cinque atomi del raggruppamento furanico, riferita agli assi monoclini della cella, è:

$$4{,}535\,x + 0{,}337\,y + 7{,}307\,z = 4{,}173.$$

Gli scostamenti della planarità di questi atomi e degli altri della molecola sono riportati in Tabella III.

In Tabella IV e V, sono riportate le distanze e gli angoli di legame con le rispettive deviazioni standard. Distanze ed angoli della molecola sono anche schematizzati in fig. 2.

La distanza Br—C_1 di 1,97 Å è in ottimo accordo con i valori di 1,97 Å trovati per legami tra bromo e carbonio alifatico (Robertson e Sheldrick, 1965 [7]; Palmer e Templeton, 1968 [8]).

Le distanze e gli angoli tra gli atomi costituenti l'anello sono in accordo con le corrispondenti distanze calcolate per il furano da Bak, Hansen e Rastrup-Andersen (1955) [9] dai dati spettroscopici. Questi Autori infatti trovano per la distanza C—O il valore 1,371 Å e per le distanze C—C i valori 1,354 Å tra gli atomi in posizione 2–3 e 1,440 tra gli atomi in posizione 3–4

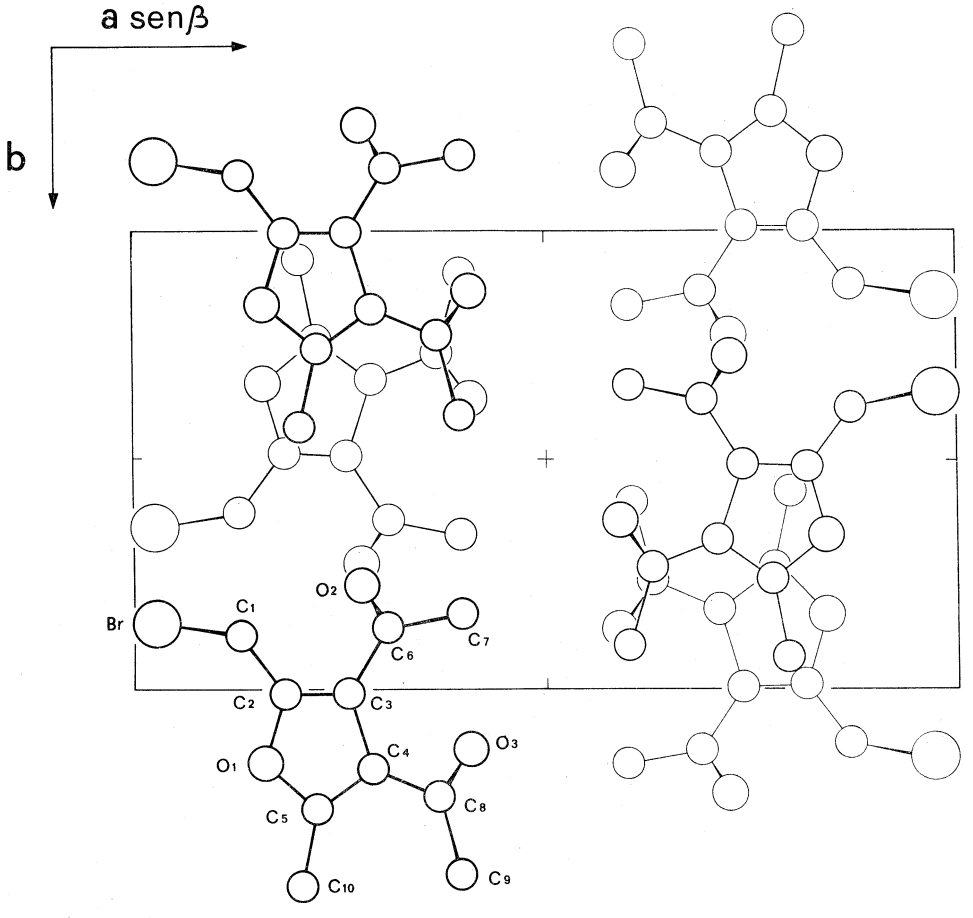


Fig. 1 – Proiezione della struttura lungo l'asse *c*. Le coordinate degli atomi contraddistinti in figura si ottengono da quelle di Tabella I mediante l'operazione di simmetria x, $3/2 - y$, $1/2 + z$.

nell'anello. Queste distanze sono molto vicine a quelle trovate nel presente lavoro, che sono rispettivamente: 1,39 Å e 1,37 Å, per i legami C_2—O_1 e C_5—O_1; 1,33 Å e 1,34 Å, per i legami C_2—C_3 e C_4—C_5; 1,44 Å per la distanza C_3—C_4.

Per quanto riguarda gli angoli, l'angolo con l'ossigeno al vertice è stato trovato essere nel furano 106°, valore uguale a quello della presente determinazione, mentre gli altri due angoli non equivalenti di 111° e 106° nel furano sono ben confrontabili rispettivamente con i valori di 111° e 109°

TABELLA III.

Deviazioni dal piano dell'anello in Å.

O_1	0,01	C_6	0,03
C_2	—0,02	C_7	1,15
C_3	0,01	O_2	—0,81
C_4	—0,01	C_8	—0,11
C_5	0,00	C_9	0,12
		O_3	—0,36
C_1	0,03	C_{10}	0,00
Br	—1,76		

TABELLA IV.

Distanze di legame e relative deviazioni standard.

O_1—C_2	1,39±0,03 Å	C_4—C_8	1,49±0,03 Å
O_1—C_5	1,37±0,02	C_5—C_{10}	1,48±0,03
C_2—C_3	1,33±0,02	C_1—Br	1,97±0,02
C_4—C_5	1,34±0,03	C_6—C_7	1,48±0,02
C_3—C_4	1,44±0,03	C_6—O_2	1,21±0,03
C_2—C_1	1,44±0,03	C_8—C_9	1,52±0,03
C_3—C_6	1,44±0,03	C_8—O_3	1,23±0,03

TABELLA V.

Angoli di legame e relative deviazioni standard.

C_2—O_1—C_5	106°±1°	C_7—C_6—C_3	119°±2°
O_1—C_2—C_3	111°±2°	C_6—C_3—C_2	126°±2°
O_1—C_5—C_4	109°±2°	C_6—C_3—C_4	129°±2°
C_2—C_3—C_4	105°±2°	O_3—C_8—C_9	121°±2°
C_3—C_4—C_5	108°±2°	O_3—C_8—C_4	117°±2°
Br—C_1—C_2	110°±1°	C_9—C_8—C_4	122°±2°
C_1—C_2—O_1	118°±1°	C_8—C_4—C_3	125°±2°
C_1—C_2—C_3	131°±2°	C_8—C_4—C_5	127°±2°
O_2—C_6—C_7	121°±2°	C_{10}—C_5—C_4	138°±2°
O_2—C_6—C_3	119°±1°	C_{10}—C_5—O_1	112°±2°

(media 110°) per gli angoli O_1—C_2—C_3 e O_1—C_5—C_4 e 105° e 108° (media 106,5°) per gli angoli C_2—C_3—C_4 e C_5—C_4—C_3, da noi trovati nel 2–Brmetil–3,4–diacetil–5–metil–furano.

Le distanze tra gli atomi di carbonio dell'anello eterociclico e quelli adiacenti all'anello hanno valori compresi tra 1,44 e 1,49 Å; sono cioè più corte della distanza normale riportata in letteratura per il semplice legame C—C. Questo accorciamento si può in parte spiegare come dovuto alla presenza dell'anello eterociclico, ma non è del tutto significativo tenendo conto della elevata deviazione standard sul legame (σ = 0,03 Å). Abbastanza

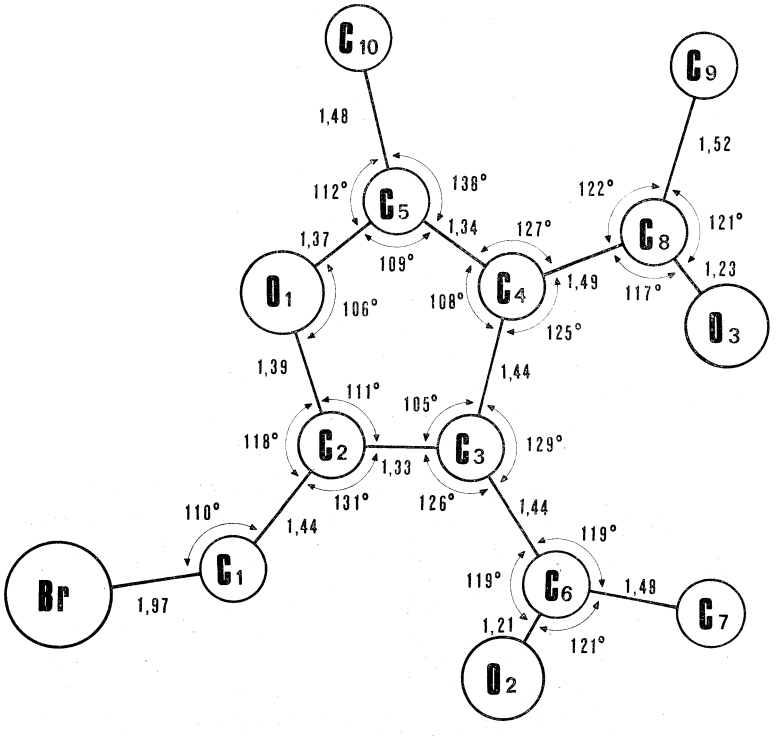


Fig. 2. – Distanze ed angoli di legame nella molecola di 2–Brmetil–3,4–diacetil–5–metil–furano.

in accordo con i valori della letteratura sono invece le distanze C—C che interessano i CH_3 dei due raggruppamenti acetilici della molecola (C_9—C_8 = = 1,52 Å; C_7—C_6 = 1,48 Å). Anche le due distanze C = O della funzione chetonica sono regolari: 1,21 Å e 1,23 Å, in accordo col valore riportato sulle International Tables (1,23 Å).

La struttura del 2–Brmetil–3,4–diacetil–5–metil–furano consiste di molecole disposte con l'anello furanico circa parallelo al piano *xy*; a causa dell'ingombro sterico i due gruppi acetilici sono ruotati rispetto all'anello eterociclico, col metile e l'ossigeno del carbonile fuori del piano dell'anello stesso, e sono orientati reciprocamente in modo da diminuire l'energia potenziale della molecola.

TABELLA VI.

Distanze intermolecolari. Sono riportate le distanze C—C *e* C—O *inferiori a* 3,5 Å *e* Br—C *e* Br—O *inferiori a* 4,0 Å.

(I)	x , y , z	(IV)	$1-x$, $1-y$, $1-z$
(II)	x , $3/2-y$, $1/2+z$	(V)	$-x$, $1-y$, $1-z$
(III)	x , $1/2-y$, $1/2+z$	(VI)	$-x$, $1/2+y$, $1/2-z$
		(VII)	x , $3/2-y$, $-1/2+z$

C_1(I)—O_2(II)	3,24 Å	Br(I)—O_1(V)	3,85 Å
C_7(I)—O_2(II)	3,49	Br(I)—O_1(VI)	3,61
C_9(I)—O_3(III)	3,37	Br(I)—C_{10}(VI)	3,80
C_7(I)—O_3(IV)	3,48	Br(I)—C_1(VII)	3,74

Per quanto riguarda l'impacchettamento molecolare nel cristallo, si possono fare le considerazioni seguenti: ogni molecola è in contatto con altre 12 con distanze intermolecolari inferiori a 4 Å. Le più corte tra queste distanze sono riportate nella Tabella VI. Per quelle che interessano l'atomo di bromo, la più corta è la Br(I)—O_1(VI), di 3,61 Å, mentre tra le distanze di contatto fra gli atomi di carbonio o di ossigeno il valore più basso riscontrato è quello tra C_1(I) e O_2(II) : 3,24 Å.

BIBLIOGRAFIA.

[1] G. ADEMBRI, F. DE SIO, R. NESI e M. SCOTTON, « Riassunti X° Congresso Naz. Soc. Chim. Ital., Padova », XII–27 (1968).
[2] V. ALBANO, P. L. BELLON, F. POMPA e V. SCATTURIN, « La Ricerca Scientifica », *3 A*, 1067 (1963).
[3] D. W. J. CRUICKSHANK, in *Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis*, p. 32, Pergamon Press, Oxford (1961).
[4] J. M. STEWART, « Technical Report TR-64-6 », Univ. of Maryland Computer Science Center (1964).
[5] E. W. HUGHES, « J. Amer. Chem. Soc. », *68*, 1970 (1941).
[6] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. III, p. 202, Kynoch Press (1962).
[7] J. H. ROBERTSON e B. SHELDRICK, « Acta Crystallogr. », *19*, 820 (1965).
[8] R. J. PALMER e D. H. TEMPLETON, « Acta Crystallogr. », *B 24*, 1048 (1968).
[9] B. BAK, L. HANSEN e J. RASTRUP-ANDERSEN, « Discuss. Faraday Soc. », *19*, 30 (1955).