

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ
 ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ
 ХЛОРИСТОВОДОРОДНЫХ СОЛЕЙ НЕКОТОРЫХ
 S-4-АЛКОКСИБЕНЗИЛТИОМОЧЕВИН

Р. Л. АВОЯН

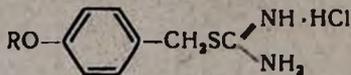
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 VI 1968

Рентгенографически получены параметры элементарной ячейки и пространственные группы пяти хлористоводородных солей S-4-алкоксибензилтиомочевин с общей формулой $RO-C_6H_4-CH_2-SC(NH_2)NH_2 \cdot HCl$.

Библ. ссылок 4.

Проведено предварительное рентгенографическое исследование хлористоводородных солей некоторых S-4-алкоксибензилтиомочевин с общей формулой



$R=CH_3$ (I), C_2H_5 (II), C_3H_7 (III), C_4H_9 (IV), C_5H_{11} (V). Они получают нагреванием соответствующих хлоридов с тиомочевинной в спиртовой среде [1].

Хлористоводородная S-4-метоксибензилтиомочевина (I), т. пл. $147-148^\circ$, хорошо кристаллизуется из этилового спирта в виде прозрачных пластинок чаще неопределенной формы; среди них иногда встречаются игольчатые кристаллики. Внутреннее строение кристаллов разного габитуса одинаково. Параметры моноклинной ячейки: $a = 15,85 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $b = 26,83 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c = 8,95 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\beta = 143^\circ 44' \pm 15'$, $V = 2513 \text{ \AA}^3$, $M = 232,7$, вычисленная плотность кристаллов $d = 1,152 \text{ г/см}^3$, число формульных единиц в элементарной ячейке $N = 8$, пространственная группа $P2_1/c$.

Хлористоводородная S-4-этоксibenзилтиомочевина (II), т. пл. $184-185^\circ$, перекристаллизовали из этилового спирта. Получаются прозрачные игольчатые кристаллики, у которых ось иглы совпадает с кристаллографической осью a моноклинной ячейки. Параметры кристаллической решетки: $a = 7,91 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 7,78 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 21,10 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ 52' \pm 15'$, $V = 1292 \text{ \AA}^3$, $M = 246,8$, $d_{\text{выч.}} = 1,275 \text{ г/см}^3$, $N = 4$, пр. гр. $P2_1/c$.

Хлористоводородная S-4-пропоксибензилтиомочевина (III), т. пл. 114—115°, при кристаллизации из смеси этилового спирта с водой и из этилового спирта получают плохо образованные прозрачные кристаллики в виде чешуек и иголок. У игольчатых кристалликов ось иглы совпадает с кристаллографической осью *b*. Параметры триклинной элементарной ячейки: $a = 18,25 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $b = 5,48 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 7,68 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\alpha = 109^\circ 28' \pm 15'$, $\beta = 89^\circ 33' \pm 15'$, $\gamma = 94^\circ 40' \pm 15'$, $V = 721 \text{ \AA}^3$, $M = 260,8$, $d_{\text{ввч.}} = 1,208 \text{ г/см}^3$, $N = 2$, пр. гр. $P1$ или P_T .

Хлористоводородная S-4-бутоксibenзилтиомочевина (IV), т. пл. 150—151°, из этилового спирта кристаллизуется в виде прозрачных пластинок неопределенной формы. Параметры триклинной ячейки: $a = 8,14 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 6,12 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 15,84 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $\alpha = 100^\circ 55' \pm 15'$, $\beta = 85^\circ 14' \pm 15'$, $\gamma = 116^\circ 5' \pm 15'$, $V = 696 \text{ \AA}^3$, $M = 274,8$, $d_{\text{ввч.}} = 1,317 \text{ г/см}^3$, $N = 2$, пр. гр. $P1$ или P_T .

Хлористоводородная S-4-амилоксибензилтиомочевина (V), т. пл. 187—188°, из этилового спирта дает прозрачные чешуи неопределенной формы. Вещество кристаллизуется в моноклинной сингонии, $a = 7,90 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 8,99 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 23,83 \pm 0,06 \text{ \AA}$, $\beta = 97^\circ 4' \pm 15'$, $V = 1680 \text{ \AA}^3$, $M = 288,9$, $d_{\text{ввч.}} = 1,148 \text{ г/см}^3$, $N = 4$, пр. гр. Cc (поскольку из двух пространственных групп $C2/c$ и Cc дифракционного класса $2/mC-c$ в первой кратности четырех отвечает частное положение, чего не позволяет симметрия самой молекулы, то в качестве наиболее вероятной пространственной группы выбирается Cc , если исключить возможности образования димера с повышенной симметрией).

В элементарных ячейках молекулы приведенных соединений занимают общее положение. Все соединения устойчивы в воздухе и не разлагаются под действием рентгеновских лучей.

Интересно, что у соответствующих гомологов по четности и нечетности атомов *C* в алкокси-группе приведенных соединений (скажем у I, III и V или II, IV) не наблюдается явления изоструктурности. Рентгеновские плотности в приведенном гомологическом ряду образуют зигзаг, причем у соединений с нечетным числом атомов *C* в алкокси-группе плотность меньше, чем у соединений с четным числом [1,152 (I), 1,275 (II), 1,208 (III), 1,317 (IV) и 1,148 (V)]. Каждый следующий член ряда отличается от предыдущего одной метиленовой группой, которая занимает объем $16,6 \text{ \AA}^3$ [2], однако объем одной молекулы в ряду (как и следовало ожидать) не растет аддитивно. Более того, молекула IV по объему меньше молекулы III.

В литературе [3] указывается, что бензилпроизводное изотиомочевины дает разные кристаллические модификации, отличающиеся точкой плавления. Повторные точки плавления однажды уже нагретых на 20—25° выше точек плавления соединений I—V оказались существенно (на 4—9°) выше первого определения. Это обстоятельство наводит на мысль, что после плавления и у нас возникают новые кристаллические модификации, которые отличаются от первоначаль-

ных, вероятнее всего, упаковкой молекул в кристалле. При определении точек плавления соединений I—V внешних признаков разложения не наблюдается.

Юстировка кристаллов и получение рентгенограмм качания велись на камере типа РК ОП (рентгеновская камера для определения параметров решеток). Развертки слоевых линий получены на камере типа КФОР (камера фотографирования обратной решетки) на медном излучении (длина волны $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$).

При определении пространственных групп кристаллов по систематическим погасаниям на развертках слоевых линий пользовались специальной таблицей [4].

Автор выражает благодарность академику АН АрмССР А. Л. Мнджояну и А. А. Арояну за интерес к данной работе и представление препаратов для исследования.

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱԳԻՏԱԿԱՆ ՏՎՅԱԼՆԵՐԸ

1. ՄԻ ՔԱՆԻ Տ-4-ԱԼԿՕՔՍԻՐԵՆԶԻՏԻՈՒՄԻՉԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՔԼՈՐԱՋՐԱՇՆԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ՏՎՐԴԱԿԱՆ ԲՋԻՋՆԵՐԻ ՊԱՐԱՄԵՅՐԵՐԸ ԵՎ ՅԱՐԱՇՆԱԿԱՆ ԽՄԲԵՐԸ:

2. 1. ԱՎՈՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Իննտգենոգրաֆիկ եղանակով ստացվել են $\text{ROC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SCN}_2\text{H}_3 \cdot \text{HCl}$ ընդհանուր բանաձևով հինգ Տ-4-ալկօքսիբենզիլտիոմիզանյութերի քլորաջրածնական աղերի բյուրեղների տարածական խմբերը և տարրական բջիջների պարամետրերը:

Լ Ի Թ Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХИ, 12, 283 (1959); 15, 247 (1962).
2. А. И. Кутайгородский, Органическая кристаллохимия, АН СССР, Москва, 1955.
3. S. Velbel, H. Liltelund, Bull. soc. chim. Fr. [5], 5, 1153 (1938).
4. Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц, Практический курс рентгеноструктурного анализа, МГУ, Москва, 1951.