

SHORT STRUCTURAL PAPERS

Papers intended for publication under this heading must be in the format prescribed in Notes for Authors, *Acta Cryst.* (1973). B29, 154.

Acta Cryst. (1975). B31, 1191

6-Methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3K)-on-2,2-dioxid

VON E. F. PAULUS

Hoechst AG, 6230 Frankfurt am Main-80, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 12. August 1974; angenommen am 6. Dezember 1974)

Abstract. Monoclinic, $P2_1/c$, $a=10.797(4)$, $b=9.483(5)$, $c=7.283(5)$ Å, $\beta=103.11(5)^\circ$, $C_4H_4KNO_4S$, $M=201.2$, $Z=4$, $D_x=1.841$, $D_{exp}=1.83$ g cm⁻³. The distances of N and S from the plane of the C-C double-bonding system are 0.125 and 0.433 Å respectively. The S-N distance (1.544 Å) is equivalent to that of a S-N double bond.

Einführung. Gut ausgebildete Kristalle der Verbindung 6-Methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3K)-on-2,2-dioxid stellte Herr Dr Clauss (Hoechst AG) zur Verfügung.

Die Röntgenintensitäten wurden auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Fa. Siemens vermessen (on-line Betrieb; Fünfwertmessung (Hoppe, 1965); Mo $K\alpha$ -Strahlung; $\theta_{max}=28^\circ$; 1619 Reflexe wurden beobachtet; nur 15 hatten bei einer Grobmessung eine so geringe Intensität, dass sie nicht weiter vermessen wurden. Systematische Auslöschungen zeigten die Reflexe $h0l$ für $l=2n+1$ und $0k0$ für $k=2n+1$). Das Strukturproblem konnte mit den Methoden der direkten Phasenbestimmung (Germain & Woolfson, 1968; Germain, Main & Woolfson, 1970) allein nicht gelöst werden. Es zeigte sich, dass unter den 263 grössten normalisierten Strukturformfaktoren $E(hkl)$ [$E(hkl)=F(hkl)/\sqrt{(\sum_{n=1}^N f_n^2)}$, wo N die Zahl der

Atome in der Elementarzelle und f_n den Atomformfaktor des Atoms n bedeuten], die zur Phasenbestimmung herangezogen wurden, nur 68 auftraten, deren Indexsumme $k+l$ ungerade war. Die Fouriersynthese aus den normalisierten Strukturformfaktoren mit dem an günstigsten scheinenden Vorzeichensatz enthielt ein Maximum mit der relativen Höhe 0,73 und zwei Maxima mit 0,58. Die anderen Maxima begannen erst bei 0,23. Das höchste Maximum hatte ausserdem eine y -Koordinate von 0,5, was in der Raumgruppe $P2_1/c$ ein basiszentriertes Gitter ergibt. Die anderen beiden Maxima der Höhe 0,58 waren im gleichen basiszentrierten Gitter miteinander identisch. Aus einer Pattersonsynthese in Verbindung mit der oben erwähnten Fouriersynthese liessen sich für die beiden etwas schwereren Atome S und K die Koordinaten 0,902; 0,14; 0,327 bzw. 0,778; 0,50; 0,289 ableiten. Aus einer Fouriersynthese mit den aus den beiden

Atomlagen berechneten Vorzeichen konnten bereits alle Atomlagen ausser denen der Wasserstoffatome identifiziert werden. Es ergab sich hinterher, dass die Methode der direkten Vorzeichenbestimmung alle Vorzeichen der benützten Reflexe richtig ermittelt hatte. Das Vorhandensein einer nicht durchschnittlichen Anzahl von Reflexen mit ungerader Indexsumme $k+l$ (67 von 263) täuschte eine zusätzliche Symmetrie vor, obwohl kein Vorzeichenfehler vorlag.

Die Strukturparameterverfeinerung wurde nach der Methode der Kleinsten-Quadrate durchgeführt. Die Koordinaten der Wasserstoffatome ergaben sich am Ende der Parameterverfeinerung aus einer Differenzfouriersynthese der Elektronendichte. Nach einigen weiteren Verfeinerungszyklen lag der R -Faktor ($R=\sum|F_o|-|F_c|/\sum|F_o| \cdot 100\%$)* bei 4,0% (1619 Reflexe). Im letzten Zyklus war die grösste Parameteränderung kleiner als 10% der jeweiligen Standardabweichung. Die 10 grössten Peaks einer Differenzfouriersynthese der Elektronendichte lagen zwischen 0,1 und 0,5 e Å⁻³.

* Die Atomformfaktoren zusammen mit den Korrekturen für anomale Streuung wurden der Literatur (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962) entnommen.

Tabelle 1. Atomkoordinaten in $C_4H_4KNO_4S$

Die Koordinaten sind in Einheiten der Zellkonstanten angegeben. Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle aufgeführt.

	x	y	z
K(1)	-0,09674 (5)	0,13829 (6)	0,32704 (8)
S(1)	0,22122 (6)	-0,01433 (6)	0,21573 (10)
O(1)	0,3678 (2)	0,0391 (2)	0,2546 (4)
O(2)	0,0946 (2)	0,3457 (2)	0,1594 (3)
O(3)	0,2229 (2)	-0,0997 (2)	0,3774 (3)
O(4)	0,1993 (3)	-0,0910 (2)	0,0454 (3)
N(1)	0,1352 (2)	0,1163 (2)	0,2110 (4)
C(1)	0,1718 (2)	0,2474 (3)	0,1754 (3)
C(2)	0,3036 (3)	0,2700 (3)	0,1636 (4)
C(3)	0,3923 (2)	0,1725 (3)	0,1968 (4)
C(4)	0,5289 (3)	0,1857 (4)	0,1916 (6)
H(1)	0,323 (4)	0,356 (4)	0,121 (5)
H(2)	0,551 (4)	0,121 (4)	0,110 (5)
H(3)	0,548 (3)	0,281 (4)	0,167 (5)
H(4)	0,583 (4)	0,166 (4)	0,301 (6)

Tabelle 2. *Isotrope und anisotrope Temperaturkoeffizienten* (\AA^2) für $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNO}_4\text{S}$

Die isotropen Temperaturkoeffizienten stellen die Werte dar, wie sie sich zu Beginn der Verfeinerung der anisotropen Temperaturkoeffizienten ergaben. Den Wasserstoffatomen wurde als Temperaturkoeffizient der overall-Temperaturkoeffizient ($2,6 \text{ \AA}^2$) zugeordnet. Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle angegeben. Für die anisotrope Temperaturfaktorkorrektur gilt der Ausdruck $\exp[-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + 2b_{12}hk + 2b_{13}hl + 2b_{23}kl)]$. Tabelliert sind die B_{ik} -Werte [$B_{ik} = b_{ik} \cdot 4/(a_i^* \cdot a_k^*)$]; a_1^*, a_2^*, a_3^* bedeuten die reziproken Gitterkonstanten a^*, b^*, c^*].

	B_{100}	B_{111}	B_{222}	B_{333}	B_{112}	B_{113}	B_{223}
K(1)	2,76 (4)	2,91 (2)	2,65 (2)	3,05 (2)	0,08 (3)	0,85 (4)	-0,10 (4)
S(1)	2,46 (4)	2,53 (2)	1,83 (2)	3,60 (3)	-0,17 (4)	1,12 (4)	-0,11 (4)
O(1)	4,1 (1)	2,6 (1)	2,4 (1)	10,0 (2)	0,0 (1)	2,1 (2)	0,9 (2)
O(2)	3,7 (1)	4,4 (1)	2,9 (1)	4,1 (1)	1,4 (1)	0,6 (2)	0,3 (1)
O(3)	4,2 (1)	4,4 (1)	4,4 (1)	4,4 (1)	0,8 (2)	1,9 (2)	1,4 (2)
O(4)	4,6 (1)	5,9 (1)	4,8 (1)	3,8 (1)	1,5 (2)	0,2 (2)	-1,6 (2)
N(1)	3,2 (1)	2,5 (1)	2,4 (1)	6,2 (1)	0,3 (1)	1,6 (2)	0,0 (2)
C(1)	2,6 (1)	3,2 (1)	2,4 (1)	2,2 (1)	0,4 (2)	0,4 (2)	0,0 (2)
C(2)	3,1 (1)	3,8 (1)	2,2 (1)	3,6 (1)	-0,5 (2)	0,8 (2)	0,6 (2)
C(3)	2,8 (1)	2,9 (1)	2,5 (1)	3,3 (1)	-0,6 (2)	1,1 (2)	0,0 (2)
C(4)	4,1 (2)	3,0 (1)	4,5 (2)	6,1 (2)	-1,1 (2)	1,6 (3)	-0,3 (3)

Die Berechnungen erfolgten auf einer Siemens 4004/151 mit einem gem. mit D. Kobelt (Hoechst AG) entwickelten Programmsystem. Die Phasenwinkel wurden mit Hilfe des Programms *LSAM* (Main, Woolfson & Germain, 1972) bestimmt. Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in den Tabellen 1 bis 3 und in den Fig. 1 bis 2 zusammengefasst.*

Tabelle 3. *Bindungswinkel* ($^\circ$) in $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNO}_4\text{S}$

Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle angegeben.

O(1)-S(1)-O(3)	101,8 (2)	C(1)-C(2)-H(1)	116,7 (24)
O(1)-S(1)-O(4)	106,0 (2)	C(3)-C(2)-H(1)	118,7 (24)
O(1)-S(1)-N(1)	108,2 (1)	O(1)-C(3)-C(2)	121,3 (2)
O(3)-S(1)-O(4)	113,7 (2)	O(1)-C(3)-C(4)	110,2 (2)
O(3)-S(1)-N(1)	111,6 (1)	C(2)-C(3)-C(4)	128,4 (3)
O(4)-S(1)-N(1)	114,5 (2)	C(3)-C(4)-H(2)	111,2 (24)
S(1)-O(1)-C(3)	118,7 (2)	C(3)-C(4)-H(3)	110,2 (22)
S(1)-N(1)-C(1)	122,9 (2)	C(3)-C(4)-H(4)	114,3 (25)
O(2)-C(1)-N(1)	119,5 (3)	H(2)-C(4)-H(3)	114,2 (31)
O(2)-C(1)-C(2)	121,9 (3)	H(2)-C(4)-H(4)	102,6 (32)
N(1)-C(1)-C(2)	118,6 (2)	H(3)-C(4)-H(4)	104,1 (31)
C(1)-C(2)-C(3)	124,4 (2)		

Diskussion. Die untersuchte Verbindung soll als neuer Süßstoff Verwendung finden (Clauss & Jensen, 1973). Die Strukturformel war aus chemischen und spektroskopischen Befunden abgeleitet worden (Clauss, 1973). Die Kristallstrukturanalyse konnte diese Ergebnisse bestätigen.

Der Sechsring ist weitgehend eingeebnet. N(1) und S(1) ragen nur 0,125 bzw. 0,433 \AA aus der Ebene des Doppelbindungssystems C(2)-C(3) heraus.

Der Abstand S(1)-N(1) (1,544 \AA) ist für eine Einfachbindung sehr kurz. Bei drei weiteren von uns untersuchten Verbindungen, beim 6-Chloro-2,2-dioxo-4,5-dimethyl-1,2,3-oxathiazin (Kobelt, Paulus & Clauss, 1971), beim *N*-[4-(β -2-Methoxy-5-brom-benz-

amidoäthyl)-benzolsulfonyl]-*N'*-4-methyl-cyclohexyl-harnstoff (Kobelt & Paulus, 1972) und beim 5,6-Dimethyl-uracil-1,3-disulfofluorid (Kobelt, Paulus & Clauss, 1971), beträgt dieser Abstand 1,61; 1,63 bzw. 1,67 \AA .

S-N-Doppelbindungen sind für die Verbindung 2-(4-Methylphenyl)-2,4-dioxo-1,2,3-oxathiazolin und 2-Fluoro-2-oxo-6-phenyl-1,2,3-oxathiazinon-(4) zu erwarten. Wir fanden die Werte 1,56 (Kobelt, Paulus & Lohaus, 1971) bzw. 1,49 \AA (Kobelt, Paulus & Kampe, 1971). Die Einfachbindungsradien für Schwefel und Stickstoff betragen 1,04 bzw. 0,74 \AA und die entsprechenden Doppelbindungsradien 0,94 bzw. 0,62 \AA (Pauling, 1968). Hiernach wäre für die S-N-Einfachbindung 1,78 und für die Doppelbindung 1,56 \AA zu erwarten. Diese Berechnungen zeigen, dass in allen angeführten Verbindungen $\pi\pi$ -Doppelbindungsanteile vorhanden sein sollten. S(1)-N(1) stellt praktisch eine Doppelbindung dar. Die Tendenz zur Ausbildung einer Doppelbindung wird noch dadurch verstärkt,

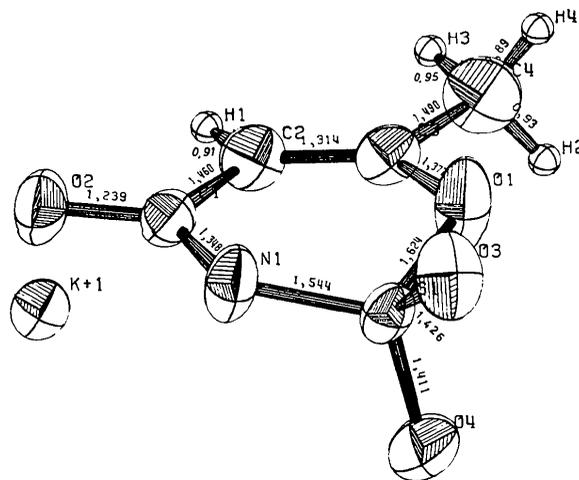


Fig. 1. Bindungslängen in $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNO}_4\text{S}$ (\AA). Standardabweichung σ : S-O: 0,002; S-N: 0,002; O-C: 0,003; N-C: 0,003; C-C: 0,004; C-H: 0,04 \AA .

* Die Listen der Strukturaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30815: 11 pp., 1 microfiche) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

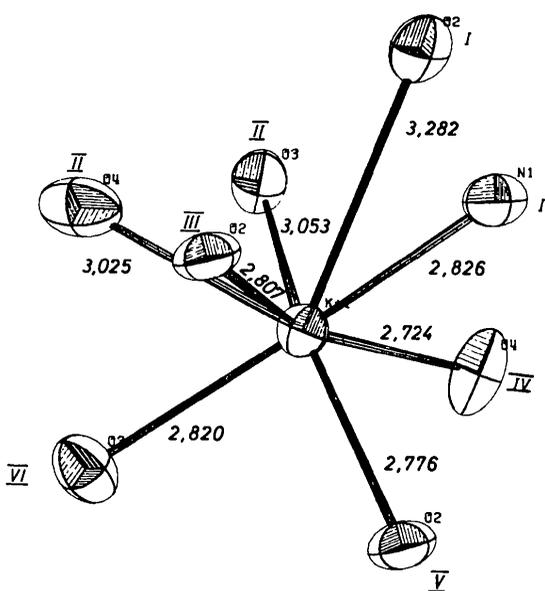


Fig. 2. Koordination von K^+ . Längenangaben in Å.

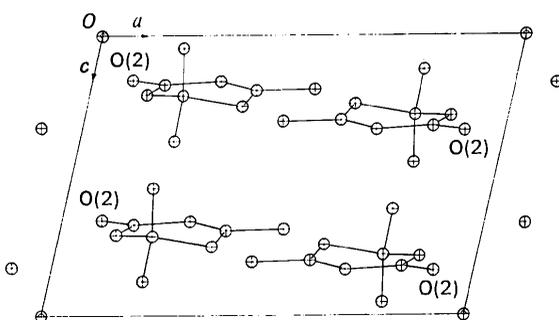


Fig. 3. $C_4H_4KNO_4S$. Projektion des Elementarzelleninhaltes auf die a/c -Ebene. Die Kaliumionen sind der Übersichtlichkeit wegen in unterschiedlichen Zellen gezeichnet.

dass ein formal negativ geladenes Stickstoffatom vorliegt.

Ähnliche Betrachtungen gelten für die $S(1)-O(1)$ -Bindung (1,624 Å). Entsprechend den Einfachbindungsradien wäre hierfür 1,78 Å zu erwarten. Dies überrascht um so mehr, da ja bereits das 'negativ geladene' Stickstoffatom Ladung an $S(1)$ abgegeben hat. Dies kann damit plausibel gemacht werden, dass die über-

schüssige Ladung an $S(1)$ auf die Sulfonylsauerstoffatome verteilt wird. Die Sulfonylgruppe mit den beiden benachbarten Heteroatomen unterbricht also nicht die Konjugation in dem Heterocyclus, was sicherlich für seine relativ leichte Bildung mit verantwortlich ist.

Die übrigen Bindungsabstände im Heterocyclus sind infolge der Konjugation verkürzt (Kennard, Watson, Allen, Isaacs, Motherwell, Petterson & Town, 1972).

Die Koordination von K^+ ist in Fig. 2 wiedergegeben. K^+ ist von 8 'nächsten' Heteroatomen umgeben. Fünf Atome haben Abstände um 2,8 Å und bilden um das K^+ in etwa eine tetragonale Pyramide, die restlichen 3 Atome befinden sich auf der entgegengesetzten Seite der Pyramidenfläche wie die Pyramiden spitze.

In Richtung der a -Achse wechseln Schichten von negativ geladenen Molekülonen mit solchen von Kaliumionen miteinander ab (Fig. 3). Der Heterocyclus steht in etwa senkrecht zu diesen Schichtebenen.

References

- CLAUSS, K. (1973). Unveröffentlichte Ergebnisse.
 CLAUSS, K. & JENSEN, H. (1973). *Angew. Chem.* **85**, 965–973.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B25**, 91–96.
 HOPPE, W. (1965). *Angew. Chem.* **77**, 484–492.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 KENNARD, O., WATSON, D. C., ALLEN, F. H., ISAACS, N. W., MOTHERWELL, W. D. S., PETERSEN, R. C. & TOWN, W. G. (1972). *Molecular Structures and Dimensions*. Bd. A1, S. S2/3. Utrecht: Oosthoek, Scheltema & Holkema.
 KOBELT, D. & PAULUS, E. F. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3452–3457.
 KOBELT, D., PAULUS, E. F. & CLAUSS, K. (1971). *Tetrahedron Lett.* S. 3627–3629.
 KOBELT, D., PAULUS, E. F. & KAMPE, K.-D. (1971). *Tetrahedron Lett.* S. 1211–1213.
 KOBELT, D., PAULUS, E. F. & LOHAUS, G. (1971). *Tetrahedron Lett.* S. 4243–4345.
 MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1972). *LSAM, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Centrosymmetric Crystal Structures*. Univ. of York, Université de Louvain.
 PAULING, L. (1968). *Die Natur der chemischen Bindung*. S. 217/221. Weinheim: Verlag Chemie.