

Die Kristallstruktur des S-Methyl-Dithizons $C_{14}H_{14}N_4S$, eine Röntgenstrukturanalyse

VON JÖRG PREUSS

Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstr. 21, Deutschland (BRD)

UND ALFRED GIEREN

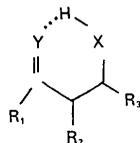
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforschung I, D-8033 Martinsried bei München, Am Klopferspitz, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 16. September 1974; angenommen am 23. Dezember 1974)

S-Methyldithizone ($C_{14}H_{14}N_4S$) crystallizes from n-hexane in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with cell dimensions $a=25.48_0$, $b=10.01_4$, $c=5.33_4$ Å, $Z=4$. The intensities of 1542 independent reflections ($\theta \leq 70^\circ$) were measured on a four-circle diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation. The structure was solved by a direct phase determination method and refined to an R value of 3.5% with an absorption correction included. The almost planar molecule has a *trans-cis* configuration with an intramolecular five-ring hydrogen bridge.

Einleitung

Zyklische π -Elektronensysteme vom Typ I werden H-Chelate genannt.



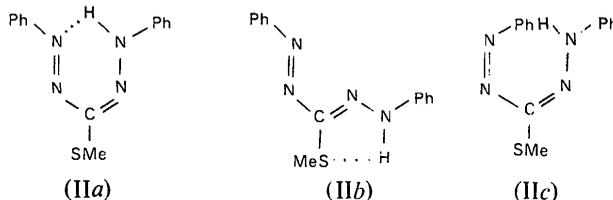
(I)

X, Y: NR, PR, O, S
R: Alkyl, Aryl
R₁, R₂, R₃: Alkyl, Aryl

Die Elektronenverteilung und die Bindungsverhältnisse solcher H-Chelate werden ausführlich von Daltrozzo (1971b) diskutiert. Zur gleichen Verbindungsklasse gehört auch das Dithizon, das durch die Bildung von Komplexen grosse Bedeutung für den analytischen Schwermetallnachweis erlangt hat (Iwantschew, 1972). Die Stereostruktur des S-Methyl-Dithizons ist ebenso wie die des Dithizons bisher ungeklärt. Irving & Bell (1952) haben für das S-Methyl-Dithizon die 6-Ring-H-Chelatstruktur (IIa) vorgeschlagen. Pelkis & Dubenko diskutieren dagegen die beiden Konfigurationen* (IIb) (ϵ_{\max} bei $\lambda=545$ nm) und (IIc) (ϵ_{\max} bei $\lambda=435$ nm) und ziehen als weitere theoretisch mögliche Konfiguration (IId) in Betracht. Beim Hg-Komplex des Dithizons wurde von Harding (1958) röntgenographisch die *trans-trans* Konfiguration gefunden.

Den von Daltrozzo (1971b) ausführlich diskutierten IR- und NMR-spektroskopischen Eigenschaften un-

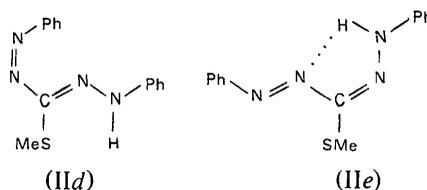
gesättigter 6-Ring-H-Chelate zufolge, liegt beim S-Methyl-Dithizon in Lösung keine starke H-Brücke vor, wie sie (IIa) zeigen müsste. Die Zeitabhängigkeit von UV-, IR- und NMR-Spektren ist interpretierbar mit der Umwandlung einer Struktur mit schwacher Wasserstoffbrücke, (z.B. $\bar{\nu}_{NH}=3344$ cm^{-1} in $CDCl_3$) in eine solche mit mittelstarker H-Brücke (z.B. $\bar{\nu}_{NH}=3252$ cm^{-1} in $CDCl_3$) (Daltrozzo *et al.*, 1974). Die Konzentrationsunabhängigkeit der Spektren deutet dabei in beiden Fällen auf eine intramolekulare Verbrückung hin. In den Konfigurationen (IIb) und (IIc) könnte ebenso wie in der Struktur (IIe) die Ausbildung eines 5-Ringchelates zu einer gewissen Strukturstabilisierung führen.



(IIa)

(IIb)

(IIc)



(II d)

(II e)

Um zu einer sicheren Aussage zu kommen, von welcher Konfiguration und Konformation die Umwandlung ausgeht, erschien jedoch eine Röntgenstrukturanalyse notwendig.

Ein Teil der in dieser Arbeit berichteten Ergebnisse wurde auf dem 1. Europäischen Kristallographenkonferenz in Bordeaux vorgetragen (Preuss & Gieren, 1973).

* In der chemischen Literatur sind die Begriffe Konfiguration und Konformation nicht eindeutig abgegrenzt. In dieser Arbeit wird der Begriff Konfiguration zur Beschreibung der Stellung der Substituenten bezüglich einer formalen Doppelbindung, und der Begriff Konformation bezüglich einer formalen Einfachbindung verwendet.

Experimentelles

Dunkelrote Kristalle von *S*-Methyl-Dithizon wurden aus *n*-Hexan durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung gewonnen.

Kristallographische Daten

Raumgruppe orthorhombisch, $P2_12_12_1$ mit $a = 25,48_0$; $b = 10,01_4$; $c = 5,33_4$ Å (diffraktometrisch); $D_{\text{exp}} = 1,32$ g cm $^{-3}$; $Z = 4$; $D_{\text{calc}} = 1,33$ g cm $^{-3}$.

Die Intensitäten von 1542 unabhängigen Reflexen wurden mit Cu $K\alpha$ -Strahlung auf einem Siemens-Diffraktometer vermessen ($\theta \leq 70^\circ$, Fünf-Wert-Verfahren, $\theta/2\theta$ -Abtastung). 70 von diesen wurden nicht beobachtet ($I \leq 2\sigma$). Die Intensitäten wurden nach der experimentellen Methode von Huber & Kopfmann (1969) absorptionskorrigiert [$\mu(\text{Cu } K\alpha) = 19,6$ cm $^{-1}$; Kristallgrösse $0,15 \times 0,3 \times 0,8$ mm)].

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Alle wesentlichen Rechnungen wurden mit unserer Version (Hoppe, Gassmann & Zechmeister, 1970) des X-RAY-67 Programmsystem (Stewart, 1967) unter Verwendung einer IBM 360/91-Rechenmaschine durchgeführt. Die Atomformfaktoren für C, N und S wurden in der *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen. Für H-Atome wurden die Werte von Stewart, Davidson & Simpson (1965) verwendet.

Die Struktur wurde unter Verwendung direkter Methoden mit dem Programm PHASDT von Zechmeister & Hoppe (1970) gelöst. Entsprechend der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe wurden die Phasen von drei Reflexen zur Ursprungsbestimmung und eine weitere zur Entscheidung zwischen den enantiomorphen Strukturen festgelegt. Die Permutation dreier weiterer Phasen genügte, um die Phasen der 200 grössten normierten Strukturformfaktoren zu bestimmen. Eine mit die-

sen *E*-Werten gerechnete Fouriersynthese zeigte in den grössten Elektronendichtemaxima 18 der 19 Nichtwasserstoffatome (ausser CH $_3$). Eine weitere Fouriersynthese liess auch das noch fehlende C-Atom [C(19)] eindeutig erkennen.

Eine Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (ORFLS-Programm mit voller Matrix) mit isotropen Temperaturfaktoren konnte angeschlossen werden. Sie konvergierte bei $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| = 8,8\%$. Mit anisotropen Temperaturfaktoren wurde mit voller Matrix bis $R = 6,7\%$ weiter verfeinert. Bei diesem Stand konnten alle H-Atome in einer Differenzfouriersynthese (Fig. 1) gefunden werden. Sie wurden bei der weiteren Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren behandelt. Gleichzeitige Verwendung absorptionskorrigierter Daten verringerte den endgültigen *R*-Wert bis auf $3,5\%$.*

Die nicht beobachteten Reflexe wurden entsprechend der Möglichkeiten des X-RAY-Programms gesondert behandelt. Strukturformfaktoren, deren $||F_o| - |F_c|| \geq 5$ war, wurden zur Shiftberechnung nicht herangezogen.

Fig. 2 zeigt eine ORTEP-Zeichnung des Molekülgerüsts in einer Projektion auf die *xy*-Ebene.

Die Molekülstruktur im Kristall stimmt mit der Formel (IIe) überein. Die Bindungslängen und die wichtigsten Bindungswinkel sind in Fig. 3 angegeben. In Tabelle 2 sind alle Bindungslängen und -winkel zusammengefasst.

Diskussion der Molekül- und Kristallstruktur

Das Molekül weist bezüglich der formalen N=N- und C=N-Doppelbindung eine *trans-cis* Konfiguration auf.

* Die Liste der Strukturformfaktoren und die Fouriersynthese in einer Projektion auf (001) sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30840: 9 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 1. Relative Atomkoordinaten und Temperaturparameter

In Klammern die mittleren Fehler in Einheiten der letzten Stelle. Die anisotropen Temperaturparameter sind definiert nach:

$$T = \exp [-0,25(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)].$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{11} (B)	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C(1)	0,28354 (14)	0,80442 (37)	1,13721 (81)	3,78 (15)	3,83 (16)	4,96 (19)	0,23 (13)	-0,07 (15)	0,13 (16)
C(2)	0,28135 (15)	0,89881 (41)	1,32413 (81)	4,66 (17)	4,75 (18)	4,75 (19)	0,82 (16)	0,35 (17)	0,18 (19)
C(3)	0,32259 (17)	0,98811 (41)	1,35391 (81)	6,79 (22)	4,07 (17)	4,50 (18)	0,66 (18)	-0,20 (19)	-0,37 (18)
C(4)	0,36556 (17)	0,98183 (42)	1,19767 (92)	5,70 (20)	4,39 (18)	5,16 (20)	-1,22 (17)	-0,00 (16)	-0,24 (20)
C(5)	0,36787 (14)	0,88954 (37)	1,00709 (86)	4,52 (16)	4,24 (16)	0,52 (18)	-0,47 (14)	0,52 (18)	0,05 (19)
C(6)	0,32682 (12)	0,79940 (31)	0,97759 (72)	3,88 (13)	2,99 (12)	4,08 (16)	0,47 (11)	-0,03 (14)	0,30 (14)
N(7)	0,32521 (10)	0,69708 (27)	0,79246 (58)	3,71 (12)	3,35 (12)	4,37 (14)	0,36 (10)	0,16 (12)	0,23 (12)
N(8)	0,36447 (10)	0,69556 (27)	0,64702 (57)	3,51 (11)	3,43 (12)	4,30 (14)	0,55 (10)	-0,00 (1)	0,39 (12)
C(9)	0,36259 (12)	0,59499 (30)	0,46730 (72)	3,55 (13)	2,99 (13)	4,45 (16)	0,31 (11)	-0,26 (14)	0,22 (15)
N(10)	0,39950 (10)	0,58416 (26)	0,30038 (59)	3,16 (11)	3,37 (12)	4,58 (14)	0,23 (10)	0,00 (8)	0,23 (12)
N(11)	0,43839 (11)	0,67470 (30)	0,30821 (63)	3,81 (13)	4,06 (14)	4,72 (16)	-0,16 (12)	0,55 (13)	-0,81 (14)
C(12)	0,47747 (12)	0,67311 (32)	0,12630 (69)	3,29 (13)	3,37 (14)	4,14 (16)	0,40 (12)	-0,07 (13)	0,22 (14)
C(13)	0,47877 (13)	0,57891 (34)	-0,06358 (75)	3,52 (14)	3,46 (14)	4,67 (18)	0,06 (12)	-0,45 (14)	-0,35 (16)
C(14)	0,51902 (14)	0,58229 (39)	-0,23706 (80)	4,54 (16)	4,35 (17)	4,61 (18)	0,26 (15)	0,10 (16)	-0,62 (17)
C(15)	0,55772 (14)	0,67981 (43)	-0,22440 (85)	3,93 (16)	5,34 (20)	5,15 (21)	0,03 (15)	0,53 (17)	0,34 (19)
C(16)	0,55619 (13)	0,77278 (37)	-0,03788 (89)	3,87 (14)	4,19 (16)	5,71 (22)	-0,58 (14)	-0,11 (17)	0,71 (19)
C(17)	0,51665 (14)	0,77085 (35)	0,13932 (78)	4,40 (16)	3,55 (15)	4,82 (19)	-0,21 (13)	-0,31 (15)	-0,36 (16)
S(18)	0,30902 (3)	0,48439 (9)	0,46423 (20)	3,94 (4)	3,96 (4)	5,02 (5)	-0,55 (4)	0,63 (4)	-0,26 (4)
C(19)	0,32135 (19)	0,39247 (50)	0,18255 (98)	4,86 (20)	5,20 (21)	4,97 (21)	-0,23 (17)	-0,18 (19)	-0,53 (20)

Tabelle 1 (Fort.)

H(1)	0,2582 (15)	0,7413 (39)	1,1027 (80)	6,2 (1,1)
H(2)	0,2505 (14)	0,9062 (36)	1,4425 (79)	6,0 (1,0)
H(3)	0,3220 (17)	1,0535 (42)	1,4810 (94)	7,8 (1,3)
H(4)	0,3936 (15)	1,0396 (38)	1,2005 (80)	5,7 (1,0)
H(5)	0,3991 (13)	0,8882 (36)	0,8866 (74)	5,1 (0,9)
H(11)	0,4346 (15)	0,7430 (37)	0,4200 (79)	5,7 (1,1)
H(13)	0,4510 (13)	0,5079 (37)	-0,0770 (72)	5,2 (0,9)
H(14)	0,5189 (14)	0,5123 (38)	-0,3730 (73)	5,4 (0,9)
H(15)	0,5864 (15)	0,6795 (43)	-0,3478 (85)	6,7 (1,1)
H(16)	0,5837 (13)	0,8432 (34)	-0,0329 (79)	5,3 (0,9)
H(17)	0,5160 (14)	0,8407 (37)	0,2753 (83)	5,4 (1,0)
H(20)	0,2895 (19)	0,3160 (50)	0,1717 (105)	10,0 (1,4)
H(21)	0,3210 (20)	0,4403 (51)	0,0439 (109)	8,9 (1,7)
H(22)	0,3520 (19)	0,3535 (47)	0,1834 (108)	8,3 (1,5)

Tabelle 2. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°), mittlere Fehler in Klammern

(a) Bindungslängen

C(1)—C(2)	1,375 (6)	C(15)—C(16)	1,363 (6)
C(1)—C(6)	1,394 (5)	C(16)—C(17)	1,382 (6)
C(2)—C(3)	1,389 (6)	S(18)—C(19)	1,790 (5)
C(3)—C(4)	1,378 (6)	C(1)—H(1)	0,92 (4)
C(4)—C(5)	1,375 (6)	C(2)—H(2)	1,01 (4)
C(5)—C(6)	1,391 (5)	C(3)—H(3)	0,94 (5)
C(6)—N(7)	1,424 (5)	C(4)—H(4)	0,92 (4)
N(7)—N(8)	1,266 (4)	C(5)—H(5)	1,02 (4)
N(8)—C(9)	1,391 (4)	N(11)—H(11)	0,91 (4)
C(9)—N(10)	1,300 (4)	C(13)—H(13)	1,00 (4)
C(9)—S(18)	1,758 (3)	C(14)—H(14)	1,01 (4)
N(10)—N(11)	1,344 (4)	C(15)—H(15)	0,98 (4)
N(11)—C(12)	1,391 (5)	C(16)—H(16)	1,00 (3)
C(12)—C(13)	1,384 (5)	C(17)—H(17)	1,01 (4)
C(12)—C(17)	1,400 (5)	C(19)—H(20)	1,11 (5)
C(13)—C(14)	1,382 (5)	C(19)—H(21)	0,88 (6)
C(14)—C(15)	1,389 (6)	C(19)—H(22)	0,87 (5)

(b) Bindungswinkel

C(2)—C(1)—C(6)	120,0 (4)	N(11)—C(12)—C(13)	122,4 (3)	
C(2)	H(1)	N(11)	C(17)	117,9 (3)
C(6)	H(1)	C(13)	C(17)	119,7 (3)
C(1)—C(2)—C(3)	119,7 (4)	C(12)—C(13)—C(14)	119,4 (3)	
C(1)	H(2)	C(12)	H(13)	121,2 (21)
C(3)	H(2)	C(14)	H(13)	119,4 (21)
C(2)—C(3)—C(4)	120,2 (4)	C(13)—C(14)—C(15)	120,8 (4)	
C(2)	H(3)	C(13)	H(14)	117,6 (20)
C(4)	H(3)	C(15)	H(14)	121,6 (20)
C(3)—C(4)—C(5)	120,8 (4)	C(14)—C(15)—C(16)	119,7 (4)	
C(3)	H(4)	C(14)	H(15)	119,5 (25)
C(5)	H(4)	C(16)	H(15)	120,8 (25)
C(4)—C(5)—C(6)	119,2 (4)	C(15)—C(16)—C(17)	120,7 (3)	
C(4)	H(5)	C(15)	H(16)	118,9 (23)
C(6)	H(5)	C(17)	H(16)	120,4 (23)
C(1)—C(6)—C(5)	120,2 (3)	C(12)—C(17)—C(16)	119,7 (4)	
C(1)	N(7)	C(12)	H(17)	120,6 (21)
C(5)	N(7)	C(16)	H(17)	119,6 (21)
C(6)—N(7)—N(8)	114,3 (3)	C(9)—S(18)—C(19)	101,3 (2)	
N(7)—N(8)—C(9)	113,8 (3)	S(18)—C(19)—H(20)	105,6 (28)	
N(8)—C(9)—N(10)	120,5 (3)	S(18)	H(21)	115,0 (34)
N(8)	S(18)	S(18)	H(22)	112,5 (36)
N(10)	S(18)	H(20)	H(21)	109 (4)
C(9)—N(10)—N(11)	117,1 (3)	H(21)	H(22)	105 (5)
N(10)—N(11)—C(12)	119,9 (3)	H(22)	H(20)	110 (4)
N(10)	H(11)			
C(12)	H(11)			

Im Gegensatz zu Formelzeichnung (IIa) bildet die von N—H ausgehend Wasserstoffbrücke jedoch keinen innermolekularen Sechsring aus. Denn die Konformation ist grundsätzlich anders als in Formel (IIa), und zwar sind die beiden Molekülteile gegenüber (IIa) um die vom zentralen Kohlenstoff ausgehende formale C—N Einfachbindung um ca 180° gedreht [(IIa): *s-cis*, (IIe): *s-trans*].

Aus den ermittelten Bindungslängen folgt ausgeprägte π -Resonanz innerhalb der Kette und mit den Phenylringen. Während die Doppelbindungen N(7)=N(8) (1,26₆) und C(9)=N(10) (1,30₀) im Vergleich zu isolierten Doppelbindungen deutlich gedehnt sind, sind die formalen Einfachbindungen N(8)—C(9) (1,39₁) und N(10)—N(11) (1,34₄) merklich verkürzt. Die danach zu erwartende Planarität des Mercocyanin analogen Systems N(7) → N(11) wird gezeigt in Tabelle 3 anhand der Abweichungen der einzelnen Atome von der durch die Atome N(7) bis N(11) definierten Ebene. Analoges folgt aus den in Tabelle 4 zusammengestellten Diederwinkeln.

Der Aminostickstoff N(11) ist weitgehend sp^2 -hybridisiert, worauf die schon zitierte N(10)—N(11) Einfachbindung und der gleichfalls kurze N(11)—C(12) Abstand zum Phenylring (1,39₁) hinweisen. Letztere Bindungslänge ist sogar kürzer als die entsprechende Bindung N(7)—C(6) mit 1,42₄ Å. Vergleichsweise ist die formale Einfachbindung N(8)—C(9) mit Doppelbindungsanteil in der gleichen Größenordnung. Es besteht also auch eine starke π -Resonanz des System der Mercocyanin analogen Kette [N(7) → N(11)] mit dem Phenylsubstituenten über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs. Auch die Lage von H(11) und die Winkel

Tabelle 2 (Fort.)

Tabelle 3. Abstände (Å) der Atome von der Ebene durch die Atome N(7) bis N(11) mit der Gleichung $0,470x - 0,611y + 0,636z = 2,799$

C(1)	-0,06	N(7)	-0,02	C(12)	-0,09
C(2)	-0,03	N(8)	0,02	C(13)	-0,14
C(3)	0,07	C(9)	0,00	C(14)	-0,21
C(4)	0,15	N(10)	-0,00	C(15)	-0,25
C(5)	0,10	N(11)	-0,01	C(16)	-0,20
C(6)	-0,04	H(11)	-0,09	C(17)	-0,12

Tabelle 4. Einige ausgewählte Diederwinkel (°)

C(5)—C(6)—N(7)—N(8)	-1,7
C(1)—C(6)—N(7)—N(8)	179,0
C(6)—N(7)—N(8)—C(9)	179,9
N(7)—N(8)—C(9)—N(10)	177,8
N(8)—C(9)—N(10)—N(11)	-1,0
C(9)—N(10)—N(11)—C(12)	183,6
N(10)—N(11)—C(12)—C(13)	-1,4
N(10)—N(11)—C(12)—C(17)	178,9
N(8)—C(9)—S(18)—C(19)	173,0
N(10)—C(9)—S(18)—C(19)	-5,7
N(7)—N(8)—C(9)—S(18)	-0,9
N(11)—N(10)—C(9)—S(18)	177,8

an N(11) sprechen für eine weitgehende sp^2 -Hybridisierung von N(11).

Die beiden Phenylringe sind annähernd coplanar zum Merocyaninsystem (Tabellen 3 und 4). Die Differenzen der Aussenwinkel an C(6) und C(12) ($115,3$ gegen $124,6$ und $117,9$ gegen $122,4^\circ$) lassen sich durch die sterischen Wechselwirkungen der coplanaren Phenylringe mit den Atomen N(7) \rightarrow N(11) verstehen (Kontaktabstände $H(5) \cdots N(8)$ $2,52$ Å; $H(13) \cdots N(10)$ $2,48$ Å). Der Twist um die Bindungen C(6)—N(7) und N(11)—C(12) bleibt dabei unter 2° .

Die von S(18) ausgehenden S—C Bindungslängen liegen in der für einen S(II)-Schwefel erwarteten Größenordnung. Die Differenzen zwischen S(18)—C(19) ($1,79_0$) und S(18)—C(9) ($1,75_8$) von ca $0,03$ Å beruht auf dem Hybridisierungsunterschied der beiden Kohlenstoffatome [C(19): sp^3 ; C(9): sp^2]. Der Methylwasserstoff H(20) liegt gleichfalls in der in Tabelle 3 definierten Molekülebene. C(9) und H(20) bilden bezüglich S(18)—C(19) eine antiperiplanare partielle Konformation, und daraus folgernd C(9) und H(21) bzw. H(22) eine synklinale partielle Konformation. Durch

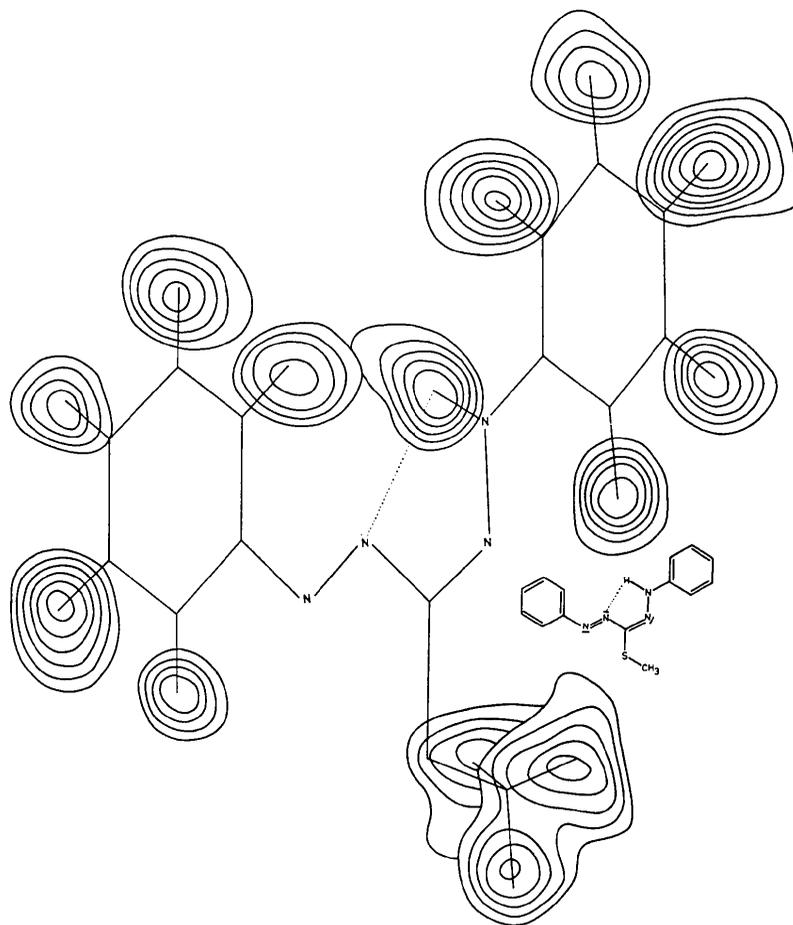
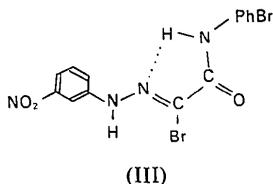


Fig. 1. Differenzfouriersynthese des *S*-Methyl-Dithizons in einer Projektion auf (001). Elektronendichtelinien im Abstand $0,05 e \text{ \AA}^{-3}$ mit $0,1$ beginnend.

diese Konformation von S(18)–C(19) werden die sterischen Wechselwirkungen von N(10) mit den Wasserstoffen der Methylgruppe [H(21), H(22)] optimiert.



Die Molekülstruktur des kristallinen *S*-Methyl-Dithizons weist nicht die nach Irving & Bell (1952) erwartete Konformation (IIa) eines 6-Ring-H-Chelates auf. Hingegen zeigen die kurzen innermolekularen Abstände N(8)···N(11) (2,62 Å) und N(8)···H(11) (2,21 Å) die Ausbildung einer schwachen Wasserstoffbrücke N(11)–H(11)···N(8) innerhalb eines Fünfrings. Eine ähnliche 5-Ring-Wasserstoffbrücke erhielt auch Brown (1967) bei einer Röntgenstrukturanalyse von (III) mit einem etwas längeren N···N-Abstand von 2,75 Å. In der zitierten Arbeit konnten allerdings die Wasserstofflagen nicht bestimmt werden. Die Wasserstoffbrücke wird sicher durch eine geringe Ladungsdichte an dem sp^2 -hybridisierten N(11) begünstigt. Nach Molekülrechnungen von Daltrozzo (1971a) sollte aber der Stickstoff N(7) durch seine höhere Elektronendichte als Protonenakzeptor gegenüber N(8) bevorzugt sein. Daher müssen auch andere Gründe für die Begünstigung der gefundenen Konformation in Betracht gezogen werden. Im Falle eines 6-Ringchelats (IIa) wird unter Zugrundelegung der gefundenen Winkel an N(8) und N(10) der N(8)···N(11)-Abstand nur 2,18 Å.

Dieser kurze Kontaktabstand könnte im Prinzip durch die Aufweitung des Winkels an C(9) und auch N(7) und N(10) vergrößert werden. Der Energiegewinn bei der Bildung einer 6-Ring-Wasserstoffbrücke gegenüber einer 5-Ring-Wasserstoffbrücke scheint die erforderlichen Winkeldeformationen nicht kompensieren zu können. Aus einer Röntgenstrukturanalyse eines Ni-Formazyl-komplexes (IV) (Dale, 1967) ist aber auch eine 6-Ringstruktur eines Formazans mit aufgeweitetem Winkel am zentralen C-Atom (126°) bekannt. Ob schliesslich die CH_3 -Gruppe am S für das Auftreten

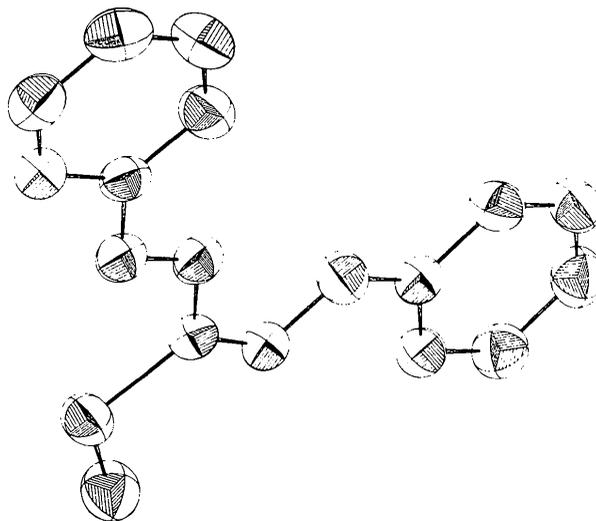


Fig. 2. Die Schwingungsellipsoide enthalten 50% der Elektronendichte (ORTEP-Programm).

Tabelle 5. Kürzeste intermolekulare Abstände (Å)

Es sind alle Abstände aufgeführt, die die Summe der van der Waals Radien um nicht mehr als 0,03 Å übersteigen. Der mittlere Fehler ist, wenn nicht anders angegeben, < 0,01 Å. Das zweite Atom gehört zur allgemeinen Punktlage x, y, z . Die van der Waals Radien sind nach Pauling (1960). H: 1,20, N: 1,50, C_{arom} : 1,70 und S: 1,85 Å. Die Summe der van der Waals Radien ist links in Klammern angegeben.

S···C (3,55)	S(18)···C(1)	$x, y, 1+z$	3,70 Å
S···H (3,05)	C(19)···S(18)	$0,5-x, 1-y, 0,5+z$	3,73
	H(21)···S(18)	$x, y, 1+z$	3,14 (0,06)
	S(18)···H(1)	$0,5-x, 1-y, 0,5+z$	2,93 (0,04)
	S(18)···H(16)	$1-x, 0,5+y, 0,5-z$	3,10 (0,03)
C···C (3,40)	C(9)···C(1)	$x, y, 1+z$	3,40
C···N (3,20)	C(9)···C(6)	$x, y, 1+z$	3,44
	N(7)···C(2)	$x, y, 1+z$	3,40
	N(8)···C(2)	$x, y, 1+z$	3,40
	N(10)···C(6)	$x, y, 1+z$	3,32
	N(11)···C(5)	$x, y, 1+z$	3,23
	C(13)···N(8)	$x, y, 1+z$	3,50
C···H (2,90)	C(12)···H(5)	$x, y, 1+z$	3,20 (0,04)
	H(11)···C(4)	$x, y, 1+z$	3,20 (0,04)
	C(9)···H(16)	$1-x, 0,5+y, 0,5-z$	2,89 (0,03)
	C(14)···H(5)	$1-x, 0,5+y, 0,5-z$	2,96 (0,04)
	C(19)···H(16)	$1-x, 0,5+y, 0,5-z$	3,10 (0,04)
	H(15)···C(4)	$1-x, 0,5+y, 0,5-z$	2,98 (0,04)
	H(22)···C(16)	$1-x, 0,5+y, 0,5-z$	3,11 (0,05)
	H(14)···C(16)	$1-x, 0,5+y, -0,5-z$	3,11 (0,04)
	H(14)···C(17)	$1-x, 0,5+y, -0,5-z$	2,95 (0,04)
N···H (2,7)	H(21)···N(7)	$x, y, 1+z$	2,90 (0,05)
H···H (2,4)	H(10)···H(16)	$1-x, 0,5+y, 0,5-z$	2,75 (0,04)
	H(20)···H(1)	$0,5-x, 1-y, 0,5+z$	2,66 (0,07)
	H(13)···H(17)	$1-x, 0,5+y, 0,5-z$	2,47 (0,05)

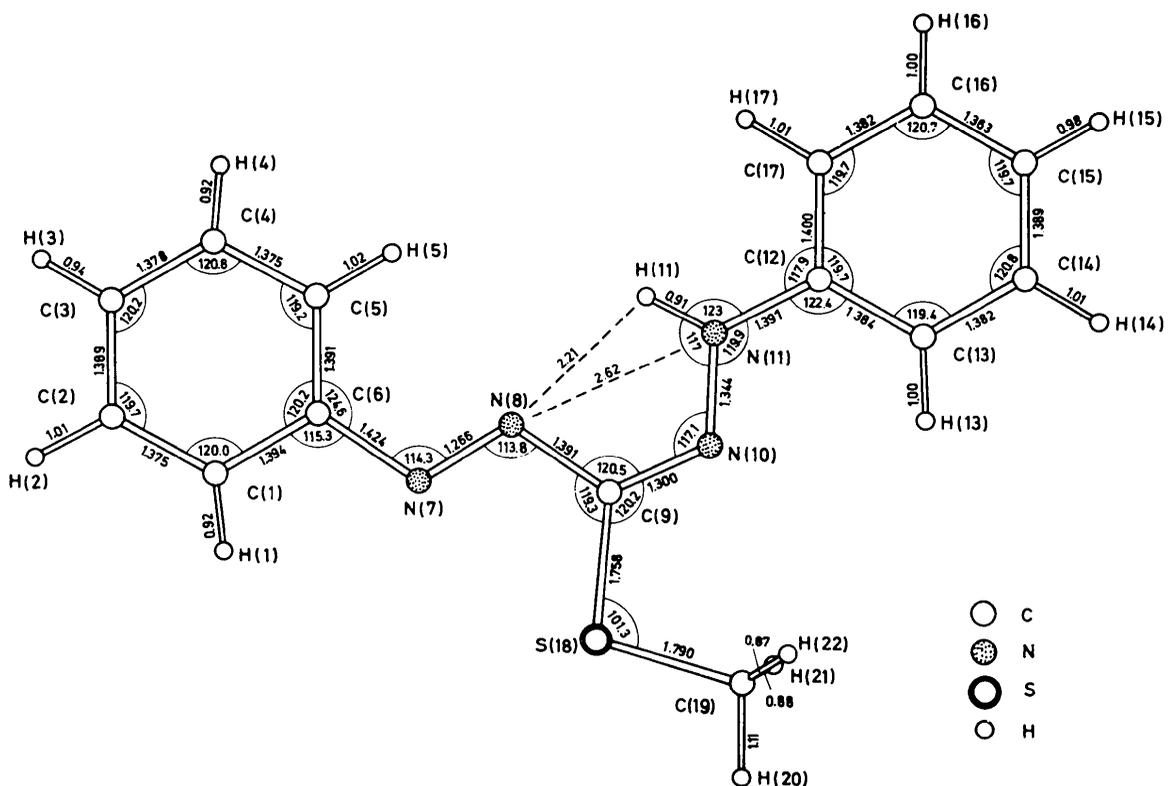


Fig. 3. Die Bindungslängen (Å) und -winkel (°) im Molekül.

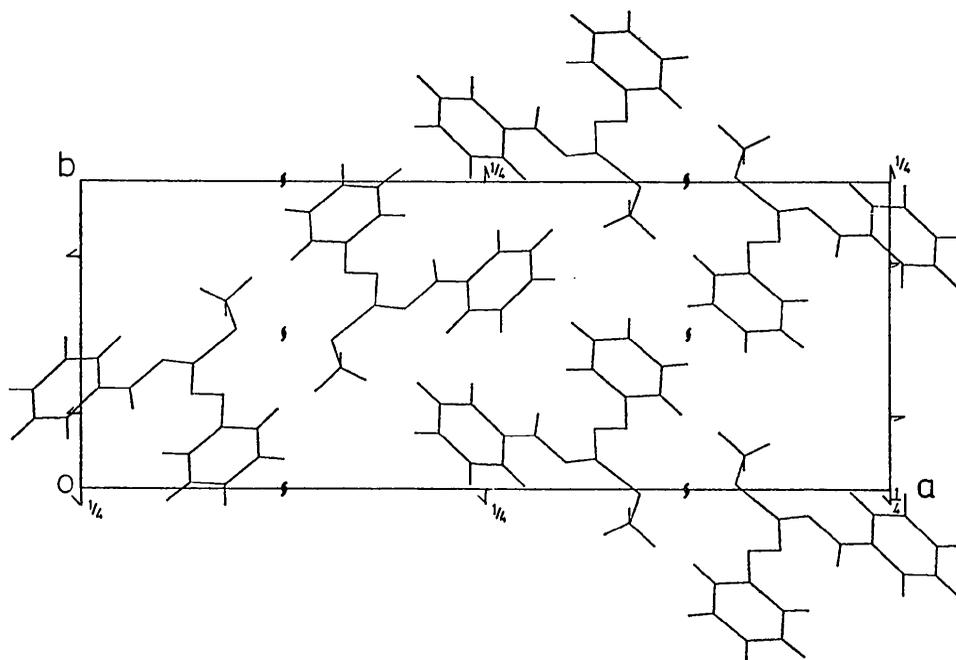
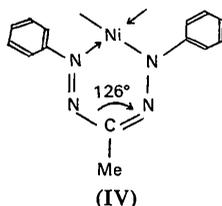


Fig. 4. Projektion einer Elementarzelle auf die (001)-Ebene.

der gefundenen Konformation verantwortlich ist, kann erst im Vergleich mit einer Strukturanalyse des unsubstituierten Dithizons geklärt werden.



Die Moleküle sind entlang der c -Achse gestapelt. Die in Tabelle 3 definierte Ebene bildet mit der (001)-Ebene einen Winkel von $50,5^\circ$.

Der Ebenenabstand zwischen den parallelen übereinanderliegenden Molekülen beträgt ca 3,3 Å und bildet eine Vielzahl von Kontakten (Tabelle 5). Zwischen $H(1)_{x,y,z}$ und $S(18)_{1/2-x, 1-y, 1/2+z}$ tritt ein Kontakt (2,93) auf, der gerade signifikant etwas kleiner als die Summe der van der Waals Radien ist. Weitere intermolekulare, stärkere Kontakte konnten nicht gefunden werden. Der Abstand zweier benachbarter Schwefelatome ist 4,03 Å und übersteigt damit signifikant die Summe ihrer van der Waalsradien (3,70 Å).

Herrn Prof. Dr E. Daltrozzo, Konstanz danken wir für seine stete Diskussionsbereitschaft. Unser Dank gilt auch Herrn K. Fritz, München für die Synthese und Herrn M. Neureiter, Konstanz für die Kristallzuchtung des S-Methyl-Dithizons.

Literatur

- BROWN, C. J. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 405–409.
 DALE, D. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 278–287.
 DALTROZZO, E. (1971a). Persönliche Mitteilung.
 DALTROZZO, E. (1971b). Habilitation, Techn. Univ. München; *Hydrogen-containing Chelates in Non-benzenoid Aromatics and Related Topics*, herausgegeben von J. P. SHYDER. London: Academic Press. Im Druck.
 DALTROZZO, E., FRITZ, K., GEISENHOF, J., NEUREITER, M., GIEREN, A. & PREUSS, J. (1974). In Vorbereitung.
 HARDING, M. M. (1958). *J. Chem. Soc.* S. 4136–4143.
 HOPPE, W., GASSMANN, J. & ZECHMEISTER, K. (1970). In *Crystallographic Computing*, herausgegeben von F. R. AHMED, S. 26. Copenhagen: Munksgaard.

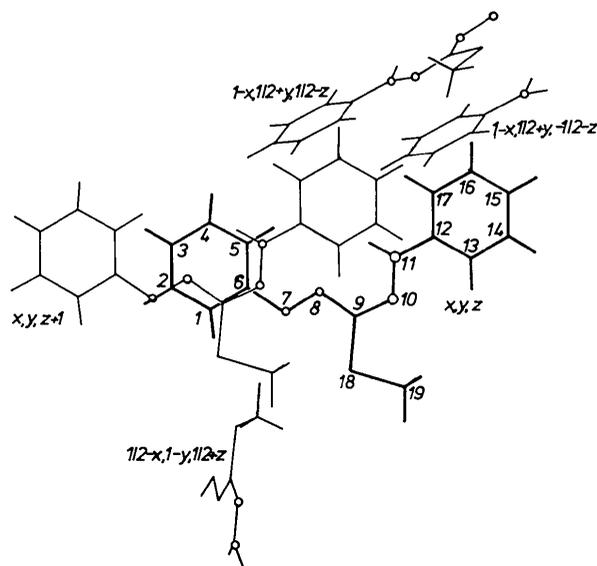


Fig. 5. Projektion senkrecht auf das Molekül mit der allgemeinen Punktlage x, y, z mit seiner Nachbarschaft im Kontaktabstand (Tabelle 5). Die Stickstoffatome sind mit Ringen gekennzeichnet.

- HUBER, R. & KOPFMANN, G. (1969). *Acta Cryst.* A25, 143–152.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Band III. Birmingham: Kynoch Press.
 IRVING, H. & BELL, C. F. (1952). *Nature, Lond.* 169, 756–757.
 IWANTSCHIEFF, G. (1972). *Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse*. Weinheim: Verlag Chemie.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, S. 260. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 PELKIS, P. S. & DUBENKO, R. G. (1956). *Dokl. Akad. Nauk SSR*, 110, 798–801.
 PREUSS, J. & GIEREN, A. (1973). Abstracts of First European Crystallographic Meeting in Bordeaux, Group C₄.
 STEWART, J. M. (1967). The X-RAY 67 System of Crystallographic Programs. Computer Science Center, Univ. of Maryland.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.
 ZECHMEISTER, K. & HOPPE, W. (1970). *Z. Kristallogr.* 132, 458.