

Strukturuntersuchungen an Monothiodibenzoylmethan und Monoselenodibenzoylmethan*

VON R. RICHTER, J. SIELER UND J. KAISER

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, 701 Leipzig, Deutschland (DDR)

UND E. UHLEMANN

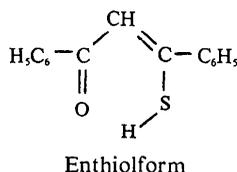
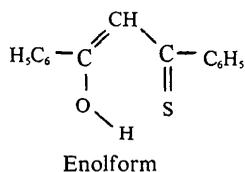
Sektion Chemie/Biologie der Pädagogischen Hochschule
'Karl Liebknecht', 15 Potsdam-Sanssouci, Deutschland (DDR)

(Eingegangen am 2. Februar 1976; angenommen am 1. Juni 1976)

The crystal structure of monothiodibenzoylmethane, $C_{15}H_{12}OS$, has been determined by three-dimensional X-ray analysis with diffractometer data. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$ with four molecules in a cell of dimensions $a = 12.525(1)$, $b = 7.412(1)$, $c = 13.275(1)$ Å, $\beta = 98.28(1)^\circ$. The structure has been solved by Patterson and Fourier syntheses and refined by the block-diagonal least-squares method on 2803 independent reflexions. H atoms were located in a difference electron density map. The final R value including the unobserved reflexions is 0.059. The most important feature of the structure is the existence of an intramolecular hydrogen bridge between O and S in which the H is bonded to O. Monoselenodibenzoylmethane, $C_{15}H_{12}OSe$, is isomorphous with monothiodibenzoylmethane. Collection of intensity data was not possible because the substance is destroyed by X-rays.

Einleitung

1,3-Diphenylpropan-1-on-3-thion, im folgenden Text mit dem älteren Namen Monothiodibenzoylmethan bezeichnet, liegt nach Protonenresonanzuntersuchungen (Klose, Thomas, Uhlemann & Märki, 1966) ausschliesslich in Form seines Wasserstoffchelates vor. Unterschiedlich aber sind die Auffassungen darüber, ob das Chelatproton in der Wasserstoffbrückenbindung eine symmetrische Lage einnimmt oder stärker an einem der beteiligten Donatoratome lokalisiert ist (Uhlemann, Müller & Thomas, 1971).



In Lösung wurde für eine Reihe von Thio- β -diketonen aus UV- und NMR-Messungen (Fabian, 1973; Arnold, Klose, Thomas & Uhlemann, 1969; Klose, Arnold, Eckelmann & Uhlemann, 1972) ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen beiden Formen festgestellt, bei dem jedoch in einem weiten Bereich die Enolform stark überwiegt. Zur endgültigen Klärung der Verhältnisse im Festkörper wurde eine Röntgenstrukturanalyse des Monothiodibenzoylmethans durchgeführt, deren erste Ergebnisse bereits mitgeteilt worden sind (Sieler, Richter & Kaiser, 1973). Durch Ein-

beziehung von Strukturdaten für Dibenzoylmethan (Williams, 1966; Hollander, Templeton & Zalkin, 1973) und für das erst kürzlich dargestellte 1,3-Diphenylpropan-1-on-3-selenon, im folgenden als Monoselenodibenzoylmethan bezeichnet (Wilke & Uhlemann, 1975), ist nunmehr ein Vergleich dieser Verbindungen gleichen Typs möglich. Angaben über die Strukturverhältnisse im Monothiodibenzoylmethan wurden inzwischen auch von anderer Seite veröffentlicht (Power, Turner & Moore, 1974). Die vorliegende Strukturanalyse, die ohne Kenntnis dieser Angaben und auf anderem Wege durchgeführt wurde, führte zu ähnlichen Ergebnissen, erreichte aber eine grössere Genauigkeit. Ausserdem wurde erstmals eine chemische Interpretation der Strukturdaten vorgenommen.

Experimentelles

Monothiodibenzoylmethan, $C_{15}H_{12}OS$, kristallisiert in roten, säulenförmigen Kristallen, die Grössen bis 1 cm erreichen (Säulenachse = b -Achse). Aus Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen ergab sich monokline Symmetrie. Die Gitterkonstanten wurden am Diffraktometer bestimmt. Die Messung der Dichte erfolgte durch Flotation in Zinkchlorid-Lösung. Die Kristalldaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Kristalldaten von Monothiodibenzoylmethan

$C_{15}H_{12}OS$	$a = 12,525(1)$ Å
$M = 240,3$	$b = 7,412(1)$
Schmelzpunkt: 83–84°C	$c = 13,275(1)$
Monoklin	$\beta = 98,28(1)^\circ$
Auslöschungen: $h0l$ für $l = 2n + 1$	$V = 1219,5$ Å ³
$0k0$ für $k = 2n + 1$	$D_m = 1,31(1)$ g cm ⁻³
Raumgruppe: $P2_1/c$ (No. 14)	$D_x = 1,31$
$\mu(\text{Mo } K\alpha) = 2,59$ cm ⁻¹	$Z = 4$
$F(000) = 504$	

* XLV. Mitteilung über Chelate von β -Dicarbonylverbindungen und ihren Derivaten.

Zur Sammlung der Intensitätsdaten wurde ein Kristall zu einer Kugel von ca 1 mm Durchmesser geschliffen. Die Intensitäten wurden mittels eines Hilger & Watts-Vierkreisdiffraktometers im ω -scan für $0^\circ < \theta \leq 5^\circ$ und im ω -2- θ -scan für $5^\circ < \theta \leq 27,5^\circ$ bestimmt. Die verwendete MoK α -Strahlung ($\lambda = 0,71069$ Å) wurde an einem Graphitkristall monochromatisiert, und es wurde ein Impulshöhenanalysator benutzt. Insgesamt wurden 2803 symmetrieunabhängige Reflexe registriert, von denen 516 (18,4%) eine Intensität kleiner als das Dreifache der Standardabweichung hatten und als nichtbeobachtet betrachtet wurden. Die Untergrundintensität wurde auf beiden Seiten des Reflexes mit jeweils der halben Messzeit gemessen und vom Messwert für den Reflex subtrahiert. Zwei Standardreflexe (800 und 008) wurden in regelmäßigen Intervallen während der Datensammlung vermessen und zeigten keine signifikanten Veränderungen. Die gemessenen Intensitäten wurden mit Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert. Auf eine Absorptionskorrektur konnte im Hinblick auf die Kugelgestalt und wegen $\mu = 2,59$ cm $^{-1}$ verzichtet werden.

Monoselenodibenzoylmethan, C $_{15}$ H $_{12}$ OSe, kristallisiert in braunen, nadelförmigen Kristallen. Aus Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen ergab sich

Tabelle 2. Kristalldaten von Monoselenodibenzoylmethan

C $_{15}$ H $_{12}$ OSe	$a = 12,487$ (4) Å
$M = 287,2$	$b = 7,424$ (4)
Schmelzpunkt: 90–92°C	$c = 13,592$ (7)
Monoklin	$\beta = 98,84$ (4)°
Auslöschungen: $h0l$ für $l = 2n + 1$	$V = 1245,1$ Å 3
$0k0$ für $k = 2n + 1$	$D_m = 1,4$ (1) g cm $^{-3}$
Raumgruppe: $P2_1/c$ (No. 14)	$D_x = 1,53$
	$Z = 4$

ebenfalls monokline Symmetrie. Die Gitterkonstanten wurden mittels einer Guinier-Aufnahme bestimmt. Die Messung der Dichte erfolgte durch Flotation in Zinkchlorid-Lösung. Die Kristalldaten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Monoselenodibenzoylmethan ist isomorph mit Monothiodibenzoylmethan. Die ursprünglich vorgesehene Sammlung von Intensitätsdaten war nicht möglich, da bei Raumtemperatur die Kristalle gegenüber Röntgenstrahlung nicht stabil sind und nach ca 20 h Bestrahlung unter Beibehaltung der äusseren Form, jedoch unter Farbänderung nach gelb, röntgenamorph werden.

Lösung und Verfeinerung der Struktur von Monothiodibenzoylmethan

Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst. Aus einer dreidimensionalen Pattersonsynthese konnten die Schwefelkoordinaten entnommen werden. Eine dreidimensionale Fouriersynthese, die mit den Phasen des Schwefels gerechnet wurde, lieferte alle anderen Nicht-Wasserstoffatome. Die endgültigen Parameter für die Nicht-Wasserstoffatome wurden durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Block-Diagonal-Näherung) aller Reflexe gewonnen. Die dabei minimalisierte Funktion war $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$. Zur Wichtung wurde die Funktion $w = 1/\{1 + [(|F_o| - P_2)/P_1]^2\}$ mit den Parametern $P_1 = 23,4$ und $P_2 = 11,7$ verwendet. Mit isotropen Temperaturfaktoren wurde nach drei Zyklen Konvergenz erreicht. Der R -Wert, definiert durch $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, betrug in diesem Stadium $R = 0,16$. Durch die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Nicht-Wasserstoffatome sank der R -Wert in zwei Zyk-

Tabelle 3. Koordinaten und Temperaturfaktoren mit $e.s.d.$ ($\times 10^4$)

Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form: $\exp[-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl)]$.

	x	y	z	B_l	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
S(1)	1971 (1)	910 (1)	3262 (1)	4,60 Å 2	71 (1)	289 (2)	56 (1)	16 (1)	12 (1)	68 (1)
O(1)	-160 (1)	491 (2)	2170 (1)	4,67	64 (1)	277 (4)	67 (1)	-38 (3)	33 (2)	64 (3)
C(1)	-837 (2)	1806 (3)	598 (2)	3,51	50 (1)	146 (4)	56 (1)	-9 (3)	18 (2)	-27 (3)
C(2)	-1876 (2)	1376 (4)	783 (2)	4,41	57 (1)	241 (5)	71 (2)	-55 (5)	27 (2)	-28 (5)
C(3)	-2752 (2)	1736 (4)	52 (2)	4,93	48 (1)	279 (6)	95 (2)	-29 (5)	17 (3)	-42 (6)
C(4)	-2619 (2)	2490 (4)	-861 (2)	4,90	60 (2)	226 (5)	91 (2)	4 (5)	-27 (3)	-14 (5)
C(5)	-1590 (2)	2888 (4)	-1063 (2)	4,88	66 (2)	255 (6)	72 (2)	-16 (5)	-12 (3)	45 (5)
C(6)	-706 (2)	2549 (3)	-332 (2)	4,06	53 (1)	219 (5)	66 (1)	-13 (4)	15 (2)	11 (4)
C(7)	3038 (2)	2765 (3)	1947 (2)	3,48	50 (1)	145 (4)	55 (1)	14 (3)	0 (2)	5 (3)
C(8)	3762 (2)	3514 (3)	2736 (2)	4,19	64 (1)	178 (4)	65 (1)	18 (4)	-19 (2)	-17 (4)
C(9)	4747 (2)	4190 (3)	2547 (2)	4,89	64 (2)	183 (5)	96 (2)	-15 (4)	-42 (3)	-19 (5)
C(10)	5031 (2)	4096 (4)	1587 (2)	5,07	56 (2)	232 (5)	103 (2)	-45 (5)	6 (3)	31 (6)
C(11)	4324 (2)	3369 (4)	801 (2)	4,77	62 (2)	248 (6)	78 (2)	-36 (5)	23 (3)	33 (5)
C(12)	3324 (2)	2726 (3)	975 (2)	3,91	54 (1)	193 (4)	57 (1)	-27 (4)	0 (2)	9 (4)
C(13)	79 (2)	1481 (3)	1406 (2)	3,34	54 (1)	153 (4)	53 (1)	-4 (4)	25 (2)	1 (3)
C(14)	1099 (2)	2172 (3)	1384 (2)	3,37	54 (1)	164 (4)	49 (1)	-7 (4)	13 (2)	17 (3)
C(15)	1994 (2)	1984 (4)	2147 (2)	3,37	57 (1)	147 (4)	51 (1)	12 (4)	12 (2)	-2 (3)

	x	y	z	B_l	x	y	z	B_l	
H(1)	511 (25)	430 (46)	2690 (24)	5,8 (8)	H(7)	1199 (15)	2896 (27)	811 (14)	0,9 (4)
H(2)	-1961 (22)	861 (39)	1430 (20)	3,9 (6)	H(8)	3563 (18)	3519 (33)	3403 (17)	2,5 (5)
H(3)	-3443 (21)	1444 (39)	194 (20)	3,9 (6)	H(9)	5236 (21)	4732 (38)	3110 (19)	3,7 (6)
H(4)	-3204 (20)	2765 (36)	-1390 (19)	3,0 (6)	H(10)	5745 (23)	4568 (42)	1469 (22)	5,0 (7)
H(5)	-1489 (21)	3408 (39)	-1705 (20)	3,5 (6)	H(11)	4551 (22)	3251 (41)	130 (21)	4,3 (7)
H(6)	-2 (19)	2785 (34)	-469 (17)	2,8 (5)	H(12)	2840 (18)	2214 (32)	413 (17)	2,3 (5)

len auf $R=0,09$. Mit den Strukturparametern dieser letzten Verfeinerungsrechnung wurde eine dreidimensionale Differenzfouriersynthese berechnet, um die Wasserstofflagen zu lokalisieren. Alle Wasserstoffatome wurden eindeutig gefunden. Zwei weitere Zyklen mit anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome und isotroper Verfeinerung aller Wasserstoffatome führte zu einem abschliessenden R -Wert $R=0,059$ für alle Reflexe und $R=0,042$ für alle beobachteten Reflexe. Die Parameter sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Alle Rechnungen erfolgten mit Programmen der NRC-Programmbibliothek auf der Rechenanlage CDC 1604-A (Ahmed, Hall, Pippy & Saunderson, 1966). Die Fig. 1 wurde mit dem Program *ORTEP* gezeichnet (Johnson, 1965). Die verwendeten Atomformfaktoren wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen.*

Resultate und Diskussion

Fig. 1 zeigt die Molekülstruktur des Monothiodibenzoylmethans, und Tabelle 4 gibt die intramolekularen Abstände und Winkel sowie wichtige intermolekulare Abstände an.

Das wichtigste Ergebnis der Strukturbestimmung ist die eindeutige Bindung des Wasserstoffatoms H(1) an das O(1)-Atom. Der Bindungsabstand von 1,01 Å liegt nahe dem erwarteten Wert (0,96 Å). Vom S(1)-Atom dagegen hat das H(1)-Atom einen Abstand von 1,91 Å, der deutlich grösser ist als für eine S-H-Bindung erwartet wird (1,34 Å). Demzufolge liegt Monothiodibenzoylmethan nicht nur in Lösung (Protonenresonanzuntersuchungen nach Klose, Thomas, Uhlemann & Märki, 1966; Arnold, Klose, Thomas & Uhlemann, 1969), sondern auch im Festkörper in der Enolform vor. Die Bevorzugung der Enolform gegenüber der Enthiolform findet in den Elektronegativitätsunterschieden von Sauerstoff und Schwefel eine plausible Erklärung. Der Winkel O(1)-H(1)-S(1) beträgt 157(3)°. Das Atom H(1) bildet eine starke intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen O(1) und S(1), die voneinander den relativ kurzen Abstand von 2,865 Å haben.

Auch die β -Diketone liegen ausschliesslich in Form ihrer Wasserstoffchelate vor. Die hier zu stellende Frage, ob die Wasserstoffbrücke symmetrisch oder asymmetrisch ist, konnte noch nicht eindeutig geklärt werden. Röntgenstrukturanalysen haben Beweise für beide Möglichkeiten geliefert: symmetrisch im Tetracetyläthan (Schaefer & Wheatley, 1966), im Bis(*m*-brombenzoyl)methan (Williams, Dumke & Rundle, 1962) und im Bis(*m*-chlorbenzoyl)methan (Engbretson & Rundle, 1964), asymmetrisch im Benzoylaceton (Semmingsen, 1972). Offen ist die Beantwortung dieser Frage noch für das Dibenzoylmethan: Nach Williams

* Die Liste der Strukturparametern ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31930: 15 pp., 1 microfiche) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 4. Bindungslängen und -winkel mit *e.s.d.*

Intramolekulare Abstände (Å)			
S(1)—O(1)	2,865 (2)	C(6)—H(6)	0,94 (2)
S(1)—C(15)	1,685 (2)	C(7)—C(8)	1,398 (3)
S(1)—H(1)	1,91 (3)	C(7)—C(12)	1,389 (3)
O(1)—C(13)	1,321 (3)	C(7)—C(15)	1,487 (3)
O(1)—H(1)	1,01 (3)	C(8)—C(9)	1,387 (3)
C(1)—C(2)	1,395 (3)	C(8)—H(8)	0,95 (2)
C(1)—C(6)	1,383 (3)	C(9)—C(10)	1,373 (4)
C(1)—C(13)	1,473 (3)	C(9)—H(9)	0,98 (3)
C(2)—C(3)	1,382 (3)	C(10)—C(11)	1,378 (4)
C(2)—H(2)	0,96 (3)	C(10)—H(10)	0,99 (3)
C(3)—C(4)	1,366 (4)	C(11)—C(12)	1,390 (3)
C(3)—H(3)	0,94 (3)	C(11)—H(11)	0,98 (3)
C(4)—C(5)	1,385 (3)	C(12)—H(12)	0,97 (2)
C(4)—H(4)	0,96 (2)	C(13)—C(14)	1,380 (3)
C(5)—C(6)	1,386 (3)	C(14)—C(15)	1,406 (3)
C(5)—H(5)	0,96 (3)	C(14)—H(7)	0,95 (2)
Intramolekulare Winkel (°)			
C(15)—S(1)—H(1)	83 (1)	C(7)—C(8)—H(8)	118 (1)
C(13)—O(1)—H(1)	107 (2)	C(9)—C(8)—H(8)	122 (1)
C(2)—C(1)—C(6)	118,8 (2)	C(8)—C(9)—C(10)	120,4 (2)
C(2)—C(1)—C(13)	118,8 (2)	C(8)—C(9)—H(9)	119 (2)
C(6)—C(1)—C(13)	122,4 (2)	C(10)—C(9)—H(9)	121 (2)
C(1)—C(2)—C(3)	119,9 (2)	C(9)—C(10)—C(11)	119,9 (2)
C(1)—C(2)—H(2)	118 (2)	C(9)—C(10)—H(10)	119 (2)
C(3)—C(2)—H(2)	122 (2)	C(11)—C(10)—H(10)	121 (2)
C(2)—C(3)—C(4)	121,1 (2)	C(10)—C(11)—C(12)	120,3 (2)
C(2)—C(3)—H(3)	119 (2)	C(10)—C(11)—H(11)	119 (2)
C(4)—C(3)—H(3)	120 (2)	C(12)—C(11)—H(11)	121 (2)
C(3)—C(4)—C(5)	119,6 (2)	C(7)—C(12)—C(11)	120,5 (2)
C(3)—C(4)—H(4)	124 (2)	C(11)—C(12)—H(12)	119 (1)
C(5)—C(4)—H(4)	117 (2)	C(7)—C(12)—H(12)	120 (1)
C(4)—C(5)—C(6)	119,8 (2)	O(1)—C(13)—C(1)	114,3 (2)
C(4)—C(5)—H(5)	120 (2)	O(1)—C(13)—C(14)	122,4 (2)
C(6)—C(5)—H(5)	120 (2)	C(1)—C(13)—C(14)	123,3 (2)
C(1)—C(6)—C(5)	120,8 (2)	C(13)—C(14)—C(15)	126,3 (2)
C(1)—C(6)—H(6)	119 (2)	C(13)—C(14)—H(7)	117 (1)
C(5)—C(6)—H(6)	121 (2)	C(15)—C(14)—H(7)	117 (1)
C(8)—C(7)—C(12)	118,6 (2)	S(1)—C(15)—C(7)	117,9 (1)
C(8)—C(7)—C(15)	120,8 (2)	S(1)—C(15)—C(14)	124,5 (2)
C(12)—C(7)—C(15)	120,6 (2)	C(7)—C(15)—C(14)	117,6 (2)
Intermolekulare Abstände (Å)			
Symmetrieoperatoren			
(i)	$x, y, z;$	(iii)	$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
(ii)	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$	(iv)	$x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
S(1) ... C(2 ⁱⁱⁱ)	3,600 (3)	C(8) ... H(2 ⁱⁱⁱ)	3,17 (3)
S(1) ... H(10 ⁱⁱⁱ)	3,00 (3)	C(8) ... H(10 ⁱⁱⁱ)	3,14 (3)
O(1) ... H(5 ^{iv})	2,53 (3)	C(9) ... H(4 ^{iv})	3,10 (3)
C(3) ... H(12 ⁱⁱ)	2,99 (2)	C(10) ... H(11 ⁱⁱ)	3,11 (3)
C(5) ... H(7 ⁱⁱ)	3,17 (2)	C(11) ... H(9 ⁱⁱⁱ)	3,07 (3)
C(6) ... C(13 ⁱⁱ)	3,448 (3)	C(12) ... H(9 ⁱⁱⁱ)	3,00 (3)
C(7) ... H(9 ⁱⁱⁱ)	3,13 (3)	H(2) ... H(5 ^{iv})	2,52 (4)

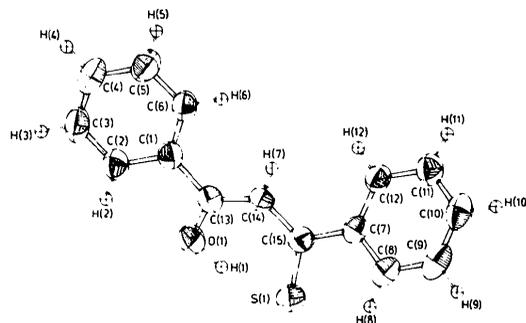


Fig. 1. Molekülstruktur von Monothiodibenzoylmethan

(1966) ist die Wasserstoffbrücke asymmetrisch, nach Hollander, Templeton & Zalkin (1973) könnte sie auch symmetrisch sein.

Die übrigen Bindungen im Chelatring des Monothiodibenzoylmethans zeigen einen weitgehenden Bindungsausgleich. Die Abstände O(1)–C(13) und S(1)–C(15) liegen zwischen den Werten für Einfach- und Doppelbindungen (C–S: 1,81, C=S: 1,61, C–O: 1,43, C=O: 1,18 Å). Die Abstände der Kohlenstoffatome im Chelatring weisen eine nur geringe, aber signifikante Differenz auf, so dass trotz weitgehendem Bindungsausgleich eine partielle Lokalisierung von Doppelbindungen zwischen C(13)–C(14) und S(1)–C(15) zu erkennen ist. Die Winkel im Chelatring entsprechen den Erwartungen. Dabei zeigt sich die asymmetrische Verzerrung des Moleküls durch den grösseren Schwefelradius besonders im signifikant grösseren Winkel S(1)–C(15)–C(14) gegenüber dem Winkel O(1)–C(13)–C(14). Der Chelatring ist weitgehend eben, die Abweichun-

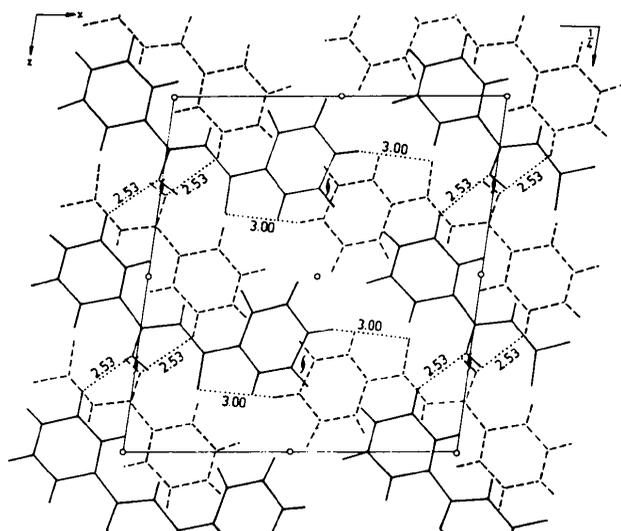


Fig. 2. Kristallstruktur von Monothiodibenzoylmethan

gen von der Planarität sind Tabelle 5 zu entnehmen (Ebene III). Die intramolekularen Kontakte zwischen H(7) und H(6) bzw. H(7) und H(12) betragen 2,10 bzw. 2,25 Å, was signifikant kürzer ist als 2,4 Å, dem doppelten van-der-Waalschen Radius für Wasserstoff.

Tabelle 5. Abstände in Å von den Ausgleichsebenen durch einen Satz von Atomen und die zugehörigen Ebenengleichungen

Die Abstände derjenigen Atome, die die Ebene definieren, sind mit einem Dolch versehen.

$$\begin{aligned} \text{(I)} & 0,1364X - 0,9142Y - 0,3818Z + 1,6738 = 0 \\ \text{(II)} & 0,3832X - 0,9019Y + 0,1994Z + 0,0309 = 0 \\ \text{(III)} & 0,3392X - 0,8396Y - 0,4244Z + 1,7432 = 0 \end{aligned}$$

Orthogonales Achsensystem mit X parallel a und Z parallel c^* .

	(I)	(II)	(III)
S(1)			–0,016†
O(1)			0,019†
C(1)	–0,008†		–0,108
C(2)	0,008†		
C(3)	0,000†		
C(4)	–0,007†		
C(5)	0,006†		
C(6)	0,002†		
C(7)		–0,008†	0,101
C(8)		–0,004†	
C(9)		0,011†	
C(10)		–0,007†	
C(11)		–0,005†	
C(12)		0,012†	
C(13)	–0,058		–0,020†
C(14)			–0,003†
C(15)		–0,067	0,020†
H(1)			0,02
H(2)	0,00		
H(3)	0,01		
H(4)	–0,01		
H(5)	0,01		
H(6)	0,03		
H(7)			–0,05
H(8)		–0,03	
H(9)		0,03	
H(10)		–0,01	
H(11)		–0,07	
H(12)		0,01	

Tabelle 6. Vergleich der wichtigsten Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von Dibenzoylmethan und Monothiodibenzoylmethan

	Dibenzoylmethan		Monothiodibenzoylmethan	
	Williams (1966)	Hollander <i>et al.</i> (1973)	Power <i>et al.</i> (1974)	diese Arbeit
C–C-Mittelwert (Atome 1 bis 6)	1,379 (7)	1,381 (3)	1,377 (10)	1,383 (3)
C–C-Mittelwert (Atome 7 bis 12)	1,382 (7)	1,379 (3)	1,376 (10)	1,386 (3)
O(1)–C(13)	1,302 (5)	1,304 (2)	1,309 (8)	1,321 (3)
O(1)–H(1)	1,18 (6)	1,22 (3)	1,00 (6)	1,01 (3)
O(2)/S(1)–C(15)	1,277 (5)	1,287 (2)	1,679 (7)	1,685 (2)
O(2)/S(1)–H(1)	1,34	1,28 (3)	1,92 (6)	1,91 (3)
C(1)–C(13)	1,490 (7)	1,476 (3)	1,483 (9)	1,473 (3)
C(7)–C(15)	1,482 (6)	1,479 (2)	1,478 (9)	1,487 (3)
C(13)–C(14)	1,377 (6)	1,382 (2)	1,368 (9)	1,380 (3)
C(14)–C(15)	1,404 (7)	1,408 (3)	1,403 (9)	1,406 (3)
O(1)–C(13)–C(14)	121,1		122,5 (6)	122,4 (2)
O(2)/S(1)–C(15)–C(14)	120,6		123,6 (5)	124,5 (2)
C(13)–O(1)–H(1)	102		110 (4)	107 (2)
C(15)–O(2)/S(1)–H(1)	101		85 (2)	83 (1)
C(13)–C(14)–C(15)	120,4		126,8 (6)	126,3 (2)
R-Wert	0,059	0,027	0,078	0,059

Die Abstände und Winkel in den Phenylringen weisen keine Besonderheiten auf. Der mittlere C–C-Abstand im Ring C(1)–C(6) beträgt 1,383 Å, im Ring C(7)–C(12) 1,386 Å. Der mittlere C–C–C-Winkel beträgt in beiden Ringen 120,0°. Der mittlere C–H-Abstand ist 0,96 Å. Beide Ringe sind eben gebaut (Tabelle 5: Ebenen I und II). Gegenüber dem Chelatring sind beide Phenylringe verdrillt. Phenylring C(1)–C(6) bildet mit dem Chelatring einen Winkel von 12,6°; Phenylring C(7)–C(12) ist stärker verdreht und bildet einen Winkel von 36,6°. Der Winkel zwischen beiden Phenylringen beträgt 36,8°.

Monothiodibenzoylmethan kristallisiert in einem Molekülgitter (Fig. 2). Die Packung ist sehr locker. Fast alle intermolekularen Abstände sind grösser als die Summe der van-der-Waalschen Radien der beteiligten Atome. Nur die eingezeichneten Abstände S(1)–H(10ⁱⁱⁱ) und O(1)–H(5^{iv}) (Tabelle 4) liegen im Bereich van-der-Waalscher Kontakte.

Die Temperaturfaktoren für die Kohlenstoffatome in den Phenylringen betragen zwischen 3,48 und 5,07 Å². In Chelatring sind die Wärmeschwingungen der Kohlenstoffatome erwartungsgemäss geringer (3,34–3,37 Å²). Die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome an den Phenylringen haben ebenfalls normale Werte (2,28–4,95 Å²). Bemerkenswert ist der B_i -Wert von H(7) mit 0,91 Å², da H(7) zwischen H(6) und H(12) eingekeilt ist. Den höchsten B_i -Wert hat das Atom H(1) mit 5,80 Å².

Monothiodibenzoylmethan und das isomorphe Monoselenodibenzoylmethan zeigen einige bemerkenswerte strukturelle Unterschiede zu Dibenzoylmethan als der Grundverbindung dieser Reihe. Ein Vergleich der wichtigsten Strukturdaten ist in Tabelle 6 gegeben. Die Bezeichnung der Atome des Dibenzoylmethan-Moleküls ist dabei analog der Bezeichnung der Atome des Monothiodibenzoylmethan-Moleküls gewählt. Das an die Stelle des S(1)-Atoms tretende Sauerstoffatom wurde mit O(2) bezeichnet. Besonders auffällig ist die starke Verdrehung des der Thiofetogruppe benachbarten Phenylrings aus der Chelatringebene um 36,6°; beim Dibenzoylmethan beträgt der entsprechende Winkel nur 3,8°. Als Ursache für diese Erscheinung sind Wechselwirkungen zwischen dem relativ grossen Schwefelatom S(1) und dem Wasserstoffatom H(8) des Phenylrings [Abstand: 2,77 (2) Å] anzusehen. Einer Verdrehung unterliegt auch der Phenylring auf der Enolseite des Moleküls. Die Drehwinkel sind hier dem Betrag nach annähernd vergleichbar, zeigen aber unterschiedliche Drehrichtung für Dibenzoylmethan (–16,9°) und Monothiodibenzoylmethan (+12,6°).

Monothiodibenzoylmethan weist generell eine geringere Molekülsymmetrie auf als Dibenzoylmethan. Dies wird vor allem am Vergleich der Winkel C(15)–O(2)–H(1) im Dibenzoylmethan und C(15)–S(1)–H(1) im Monothiodibenzoylmethan sowie der Winkel C(13)–C(14)–C(15) in beiden Molekülen deutlich.

Sowohl beim Dibenzoylmethan als auch bei seinem Thioanalogen führt die Asymmetrie der intramoleku-

laren Wasserstoffbrücke zu einer partiellen Lokalisierung der C–C-Doppelbindungen im Chelatring. Ein ähnliches Verhalten wurde auch an Metallchelaten von Thio- β -diketonen beobachtet (Sieler, Thomas, Uhlemann & Höhne, 1971). Allerdings erfolgt hier die Fixierung der Bindungen gerade in entgegengesetzter Weise entsprechend der Enthiolstruktur, da Metallionen in stärkerer Masse über das Schwefelatom gebunden werden. Aufschlussreich ist in solchen Fällen bereits die Untersuchung der IR-Absorption im Carbonylbereich (Uhlemann & Thomas, 1967).

Ogleich Monothiodibenzoylmethan im festen Zustand in der Enolform vorliegt, greifen viele Reaktionen (Oxydation zum Disulfid, S-Methylierung) am Schwefelatom an, da offenbar die Energiebarriere zur Enthiolform leicht zu überwinden ist. Damit wird erneut bestätigt, dass auf Grund chemischer Reaktionen allein ein sicherer Konstitutionsbeweis nicht möglich ist.

Die Autoren danken Herrn Dr P. Thomas, Karl-Marx-Universität, Leipzig, für die Überlassung des Kristallmaterials und Frau Dr H. Fichtner und Herrn Dr L. Kutschabsky, Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin-Adlershof, für die Durchführung der Diffraktometermessung.

Literatur

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & SAUNDERSON, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 system. National Research Council, Ottawa.
- ARNOLD, K., KLOSE, G., THOMAS, P. & UHLEMANN, E. (1969). *Tetrahedron*, **25**, 2957–2961.
- ENGBRETSON, G. R. & RUNDLE, R. E. (1964). *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 574–581.
- FABIAN, J. (1973). *Tetrahedron*, **29**, 2449–2456.
- HOLLANDER, F. J., TEMPLETON, D. H. & ZALKIN, A. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1552–1553.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- KLOSE, G., ARNOLD, K., ECKELMANN, U. & UHLEMANN, E. (1972). *Tetrahedron*, **28**, 6019–6029.
- KLOSE, G., THOMAS, P., UHLEMANN, E. & MÄRKI, J. (1966). *Tetrahedron*, **22**, 2695–2701.
- POWER, L. F., TURNER, K. E. & MOORE, F. H. (1974). *Tetrahedron Lett.* **11**, 875–876.
- SCHAEFER, J. P. & WHEATLEY, P. J. (1966). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 528–532.
- SEMMINGS, D. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 143–154.
- SIELER, J., RICHTER, R. & KAISER, J. (1973). *Z. Chem.* **13**, 263–264.
- SIELER, J., THOMAS, P., UHLEMANN, E. & HÖHNE, E. (1971). *Z. anorg. allgem. Chem.* **380**, 160–163.
- UHLEMANN, E., MÜLLER, H. & THOMAS, P. (1971). *Z. Chem.* **11**, 401–409.
- UHLEMANN, E. & THOMAS, P. (1967). *Z. anorg. allgem. Chem.* **356**, 71–76.
- WILKE, G. & UHLEMANN, E. (1975). *Z. Chem.* **15**, 66–67.
- WILLIAMS, D. E. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 340–349.
- WILLIAMS, D. E., DUMKE, W. L. & RUNDLE, R. E. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 627–635.