

# 1-Methyl-3-phenyl-2,7-dithia-4,5-diazabicyclo[3.3.0]oct-3-en-6-on

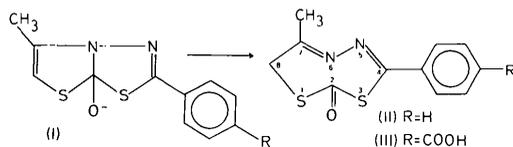
VON FRANZ W. NADER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 24. August 1976; angenommen am 30. November 1977)

**Abstract.** C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>, monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*c*, *a* = 5.539 (1), *b* = 10.528 (2), *c* = 20.067 (5) Å, β = 99.80 (2)°, *Z* = 4, λ = 0.71069 Å (Mo *K*α). A monocyclic eight-membered-ring constitution has been postulated for the title compound. The X-ray investigation, however, showed a bicyclic structure in which a thiazadiazole ring is condensed with a thiazolidine ring.

**Einleitung.** Durch Behandlung des Salzes (I) mit wässrig-methanolischer Salzsäure wurde eine Substanz erhalten, der die Struktur eines monocyclischen 7-Methyl-4-phenyl-1,3-dithia-5,6-diaza-ocin-2(8*H*)-ons (II) zugeschrieben wurde (Ege, 1967). Auf Grund der Nichtäquivalenz der Methylenprotonen [C(8)] im NMR-Spektrum von (II) wurde eine chirale Ringkonformation angenommen, die wegen des Ausbleibens einer Koaleszenz der Signale bis 150°C stabil sein sollte. Demnach war zu erwarten, dass (II) in optische Antipoden spaltbar sein sollte, was mit einem Derivat, der Carbonsäure (III), mit Hilfe des Brucinsalzes auch gelang (Ege & Planer, 1969). Das ungewöhnliche konformative Verhalten des Ocins (II), das mit dem Vorliegen einer *trans*-konfigurierten C=N-Doppelbindung erklärt wurde, liess eine strukturanalytische Untersuchung wünschenswert erscheinen. Die Verbindung (III) erwies sich auf Grund der Kristallachsenlängen als ungeeignet. Es gelang jedoch, von (II) aus Cyclohexan Einkristalle genügender Qualität zu züchten.



Zur Messung wurde ein Kristall der Dimensionen 0,5 × 0,2 × 0,16 mm entlang *a*\* justiert. Die Röntgenintensitäten wurden an einem Siemens-Einkristalldiffraktometer, das durch einen Siemens 305 Computer (Irngartinger, 1973) kontrolliert wurde, mit monochromatischer Mo-*K*α-Strahlung gemessen. Insgesamt wurden 3085 Reflexe registriert ( $\theta \leq 28^\circ$ ), die einen Datensatz von 2832 unabhängigen Reflexen ergaben, von denen 406 als unbeobachtet behandelt wurden. In der Datenreduktionsroutine erfolgte eine Absorptionskorrektur (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965).

Die Struktur wurde mit Hilfe der 'multisolution'-Technik von Germain & Woolfson (1968) nach einer modifizierten Version (Kaufman & Leiserowitz, 1970) gelöst. Die Fouriersynthese mit 250 Reflexen ( $E > 1,67$ ) lieferte die Positionen von 15 der 16 Schweratome. Der Abstand der beiden weitaus stärksten Peaks, die die Positionen der beiden Schwefelatome des Moleküls festlegten, entsprach nicht einer 1,3-Stellung, wie sie die postulierte Struktur (II) fordert, sondern einer 1,4-Orientierung. Die geometrische Anordnung der Atome war nur mit einem bicyclischen Ringsystem zu vereinbaren, wobei die Stellung der Ringsubstituenten (Phenylring, Carbonyl-O) die Zuordnung der Ringatome erlaubte. Die Position des Methyl-C-Atoms war der *E*-Fouriersynthese nicht zu entnehmen.

Die Verfeinerung mit den Positionen der 15 gefundenen Atome lieferte einen *R*-Wert ( $= \sum kF_o - |F_c| / \sum kF_o$ ) von 28,7%. Aus der nachfolgenden Differenz-Fouriersynthese war nur das fehlende C-Atome C(16) in geometrisch vernünftiger Position zu entnehmen. Der *R*-Wert fiel daraufhin auf 17,5%. Die

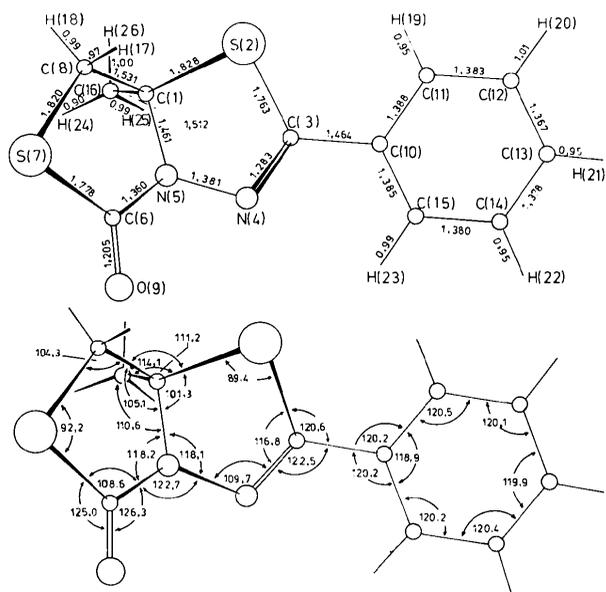


Tabelle 1. *Relative Atomkoordinaten* ( $\times 10^5$ ; für  $H \times 10^4$ ) *mit Standardabweichungen in Klammern*

	x	y	z
C(1)	43486 (32)	39983 (16)	21269 (9)
S(2)	48084 (10)	47389 (5)	13338 (3)
C(3)	22391 (30)	57151 (16)	13596 (8)
N(4)	13994 (24)	57324 (13)	19175 (7)
N(5)	27685 (25)	49301 (13)	23790 (7)
C(6)	30261 (32)	51077 (16)	30588 (9)
S(7)	55551 (9)	41891 (5)	34597 (2)
C(8)	66617 (34)	39403 (21)	26660 (10)
O(9)	17657 (26)	57727 (14)	33481 (6)
C(10)	12704 (31)	65342 (16)	7864 (8)
C(11)	24135 (43)	65961 (22)	2233 (10)
C(12)	16460 (44)	74638 (23)	-2861 (10)
C(13)	-2813 (43)	82542 (21)	-2421 (10)
C(14)	-14632 (42)	81844 (21)	3060 (11)
C(15)	-6915 (36)	73322 (20)	8210 (10)
C(16)	30507 (54)	27352 (21)	20006 (14)
H(17)	7458 (36)	3124 (20)	2669 (10)
H(18)	7779 (39)	4642 (21)	2595 (10)
H(19)	3773 (38)	6051 (19)	208 (10)
H(20)	2509 (38)	7490 (23)	-693 (11)
H(21)	-755 (39)	8876 (21)	-583 (11)
H(22)	-2805 (42)	8725 (23)	344 (11)
H(23)	-1498 (39)	7268 (21)	1222 (12)
H(24)	2844 (43)	2355 (24)	2438 (13)
H(25)	1593 (47)	2842 (23)	1728 (13)
H(26)	3992 (41)	2168 (22)	1736 (11)

weitere Verfeinerung (vollständige Matrix) mit isotropen Temperaturfaktoren ergab  $R = 9,5\%$ . Aus einer weiteren Differenz-Fouriersynthese konnten nunmehr die Positionen aller zehn H-Atome bestimmt werden. Die Verfeinerung mit allen Atomkoordinaten, anisotropen Temperaturfaktoren für die S-, O-, N- und C-Atome sowie isotropen für die H-Atome lieferte schliesslich  $R = 4,9\%$  und einen gewichteten Faktor  $R_w$  [ $= \sum w(k^2 F_o^2 - |F_c|^2) / \sum w k^4 F_o^4$ ] = 0,077 [Gewichteschema  $w = F_o^2 / \sigma^2(F_o^2)$ ]. Im Laufe der Verfeinerung erhielten vier starke Reflexe wegen Extinktion das Gewicht 0. Die Atomformfaktoren für C, N, O und S stammen aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962), die für H von Stewart, Davidson & Simpson (1965). Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 1 zu finden. Das Atomnumerierungsschema ist Fig. 1 zu entnehmen.\*

**Diskussion.** Aus der erfolgreichen Strukturlösung folgt eindeutig, dass die untersuchte Verbindung nicht die postulierte Konstitution (II) besitzen kann. Vielmehr handelt es sich um einen Bicyclus, dessen Konstitution in Fig. 1 wiedergegeben ist. Eine Umlagerung von (II) unter den Bedingungen der Einkristallzüchtung kann

\* Die Liste der Temperaturparameter (anisotrop für alle Atome ausser H) und der Strukturparameter ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33235: 14 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

ausgeschlossen werden, da Einkristalle und Ausgangssubstanz in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften übereinstimmen. Aus Analogiegründen (gleicher Syntheseweg) muss auch für das Derivat (III) eine bicyclische Konstitution angenommen werden. Somit ist die Chiralität der Titelverbindung nicht auf eine chirale Dissymmetrie des Moleküls, sondern auf das asymmetrische C-Atom C(1) zurückzuführen.

Die Bindungslängen und -winkel sind in Fig. 1 aufgeführt. Der Bicyclus enthält zwei verschiedene lange C-S Bindungen [C( $sp^3$ )-S: 1,824 und C( $sp^2$ )-S: 1,771 Å]. Ähnliche Unterschiede sind auch für 2-Amino-4-oxo-thiazolidin-5-essigsäure (Amirthalingam & Muralidharan, 1972) gefunden und mit einem partiellem Doppelbindungscharakter der kürzeren C-S Bindung erklärt worden.

Die Ringspannung in beiden Fünfring-Heterocyclen äussert sich in zum Teil beträchtlichen Winkelverminderungen, die im ungesättigten Heterocyclen (Thiadiazolring) insgesamt stärker ausgeprägt sind [hier insbesondere S(2)-C(1)-N(5): 101,3 und C(3)-N(4)=N(5): 109,7°]. Eine Ausnahme hiervon bilden die Winkel um das zentrale N-Atom N(5), was die starke Tendenz, eine planare Konfiguration an diesem N-Atom (Amid) auszubilden, reflektiert. Die Abweichung von N(5) aus der von C(1), N(4) und C(6) gebildeten Ebene beträgt 0,08 Å. Die C-S-C Winkel scheinen von der Ringspannung ebenfalls unbeeinflusst zu sein. Sie zeigen keine Winkelaufweitung, wie man sie sonst bei fünf- und sechsgliedrigen Thiacyclen findet.

Tabelle 2. *Torsionswinkel des Bicyclus in Grad; Standardabweichung in Klammern*

Thiadiazolring	
C(1)-S(2)-C(3)-N(4)	+12,2 (0,1)
S(2)-C(3)-N(4)-N(5)	-0,8 (0,1)
C(3)-N(4)-N(5)-C(1)	-16,1 (0,2)
N(4)-N(5)-C(1)-S(2)	+23,2 (0,1)
N(5)-C(1)-S(2)-C(3)	-17,8 (0,1)
Thiazolidinring	
C(6)-S(7)-C(8)-C(1)	-28,5 (0,1)
S(7)-C(8)-C(1)-N(5)	+34,1 (0,1)
C(8)-C(1)-N(5)-C(6)	-26,9 (0,2)
C(1)-N(5)-C(6)-S(7)	+23,2 (0,1)
N(5)-C(6)-S(7)-C(8)	+17,5 (0,1)
Ring- und Substituentenatome	
S(7)-C(8)-C(1)-C(16)	-87,0 (0,2)
H(17)-C(8)-C(1)-C(16)	+32 (1,4)
H(17)-C(8)-C(1)-S(2)	-97 (1,0)
C(1)-S(2)-C(3)-C(10)	-172,5 (0,1)
S(2)-C(3)-C(10)-C(11)	-2,6 (0,2)
C(1)-N(5)-C(6)-O(9)	-174,7 (0,2)
C(3)-S(2)-C(1)-C(16)	+99,8 (0,2)
H(18)-C(8)-C(1)-C(16)	+156 (1,3)
H(18)-C(8)-C(1)-S(2)	+27 (1,4)
N(5)-N(4)-C(3)-C(10)	-175,9 (0,1)
N(4)-C(3)-C(10)-C(15)	-2,7 (0,2)

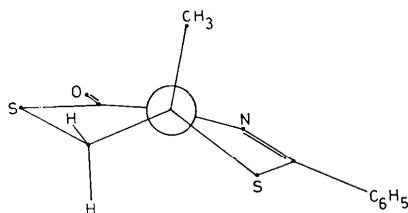


Fig. 2. Konformation des Bicyclus; Projektion entlang der zentralen C(1)–N(5)-Bindung.

Beide Fünfring-Heterocyclen besitzen nichtplanare Konformationen, wie dies aus Fig. 2 hervorgeht. Die Torsionswinkel um die einzelnen Ringbindungen sind in Tabelle 2 enthalten. Der Thiadiazolring C(1)–S(2)–C(3)–N(4)–N(5) weist nur eine minimale Torsion von  $0,8^\circ$  entlang der C(3)–N(4)-Doppelbindung auf, besitzt also eine Briefumschlag-Konformation, in der das Brückenkohlenstoffatom C(1) aus der Ebene der anderen Atome herausragt und der Methylsubstituent eine pseudoaxiale Stellung einnimmt (Fig. 2). Der Phenylsubstituent ist nahezu koplanar mit dem Thioamidfragment S(2)–C(3)–N(4) (Abweichung  $2,6^\circ$ ), was zu relativ kurzen intramolekularen S...H(Phenyl) und N...H(Phenyl) Abständen (2,6 bzw. 2,5 Å) führt.

Der Thiazolidinring C(1)–N(5)–C(6)–S(7)–C(8) ist deutlich stärker gefaltet als der Thiadiazolring. Seine Konformation entspricht annähernd der Briefumschlag-Form, jedoch mit einer deutlichen Ver-

zerrung zur Halbsesselkonformation ( $C_2$ ), so dass die Bezeichnung  $C_2/C_s$ -Konformation berechtigt erscheint. Eine ähnliche Konformation ist für das Homocystein-thiolacton (Freer & Kraut, 1965) beobachtet worden.

Herrn Professor Dr G. Ege sei für die Anregung zu dieser Untersuchung sowie für die Überlassung von Substanzproben der Verbindungen (II) und (III) gedankt.

#### Literatur

- AMIRTHALINGAM, V. & MURALIDHARAN, K. V. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2417–2421.  
 COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.  
 EGE, G. (1967). *Angew. Chem.* **79**, 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 629.  
 EGE, G. & PLANER, M. (1969). *Angew. Chem.* **81**, 749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 758.  
 FREER, S. T. & KRAUT, J. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 992–1002.  
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 IRNGARTINGER, H. (1973). *Chem. Ber.* **106**, 751–760.  
 KAUFMAN, H. W. & LEISEROWITZ, L. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 442–443.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 1371–1374

## N-Thioacetyllindolin

VON H. W. SCHMALLE UND O. JARCHOW

*Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, D-2 Hamburg 13, Grindelallee 48, Bundesrepublik Deutschland*

UND J. VOSS

*Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, D-2 Hamburg 13, Martin-Luther-King Platz 6, Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am 7. November 1977; angenommen am 1. Dezember 1977)

**Abstract.**  $C_{10}H_{11}NS$ , triclinic, space group  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.504$  (3),  $b = 9.548$  (4),  $c = 7.383$  (3) Å,  $\alpha = 101.71$  (2),  $\beta = 102.23$  (2),  $\gamma = 113.23$  (2)°,  $Z = 2$ ,  $D_x = 1.291$  g cm $^{-3}$ ,  $M_r = 177.3$ ,  $V = 450.3$  Å $^3$ . The crystal structure was determined by using a multisolution method (*MULTAN*). A full-matrix least-squares refinement led to the final conventional  $R$  value of 0.051 including all H atoms from a  $\Delta F$ -synthesis. The

molecule exists in the planar  $Z$  configuration. No intermolecular hydrogen bonds are detected in the crystal.

**Einleitung.** Die bei Thioamiden wegen des partiellen Doppelbindungscharakters der CN-Bindung auftretende  $E/Z$ -Isomerie ist mit Hilfe der  $^1H$ -NMR-Spektroskopie (Stewart & Siddall, 1970) und IR-Spektroskopie