

bond orders and mean bond distances from the two molecules (Table 2) show, with minor variations, a consistent pattern, including the C(4a)—C(8a) bond. However, the calculations do predict that the two ring-fusion bonds, C(3a)—C(10a) and C(4a)—C(8a), should be longer than observed by approximately 0.03 and 0.04 Å respectively. The bond orders reported for 10-aminobenz[*f*]azulene in Table 2 are quite similar to those of unsubstituted benz[*f*]azulene, suggesting that the amino substituent has a relatively minor influence on the ring geometry.

The length of the short *b* axis (5.537 Å) appears to be primarily determined by the stacking of parallel benz[*f*]azulene planes in van der Waals contact with each other. This can be illustrated by calculating the angle that a 3.4 Å thick aromatic ring (Pauling, 1960) must be inclined to [010], to make the [010] repeat distance equal to 5.537 Å. The 52.1° value [$\cos^{-1}(3.4/5.537)$] obtained is very close to the 52.5° and 53.3° angles between [010] and the least-squares-plane normals of the two benz[*f*]azulene nuclei. Because the molecules in these stacks are offset from their immediate neighbors, none of the intermolecular distances between a molecule at *x, y, z* and another at *x*, ±1 + *y*, *z* are as small as 3.4 Å: the shortest of these contacts are C(3a)···N = 3.53 Å (N at *x*, -1 + *y*, *z*), and C(3a')···N' = 3.51, C(4')···N' = 3.54 and C(4')···C(10') = 3.58 Å (second atom of each pair is at *x*, 1 + *y*, *z*).

A packing diagram, viewed normal to the *ac* plane, is shown in Fig. 2. The intermolecular interactions are

singularly uninteresting, consisting only of H···H contacts. The two contacts less than 2.4 Å are illustrated in the diagram. There are no contacts to suggest an N—H···N interaction.

This work was supported in part by the National Science Foundation (GP-37528) and through the use of the facilities of the Computer Science Center, University of Maryland.

References

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1737–1752.
 JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEP-II*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 MUTH, C. W., DEMATTE, M. L., URBANIK, A. R. & ISNER, W. G. (1966). *J. Org. Chem.* **31**, 3013–3015.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., p. 260. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 STREITWIESER, A. (1961). *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, p. 115. New York: John Wiley.
 WHEELER, G. L. (1973). PhD Thesis. Univ. of Maryland.
 ZIEGLER, K. & HAFNER, K. (1957). US Patent 2,805,266; *Chem. Abstr.* (1958). **52**, 6409.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 2046–2049

5-(4-Methylbenzoylimino)-5*H*-1,3λ⁴,2,4-dithiadiazol

VON ALFRED GIEREN UND BERNHARD DEDERER

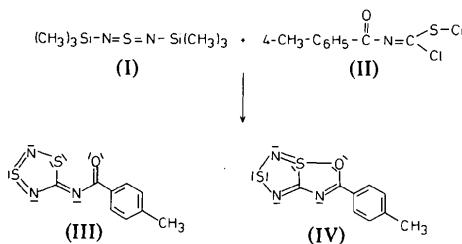
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforchung I, 8033 Martinsried/München, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 27. Dezember 1977; angenommen am 10. Februar 1978)

Abstract. C₉H₇N₃OS₂, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.813(3)$, $b = 10.967(4)$, $c = 6.537(3)$ Å, $\alpha = 96.68(4)$, $\beta = 106.95(4)$, $\gamma = 105.65(2)^\circ$, $V = 504.2$ Å³, $M_r = 237.3$, $Z = 2$, $D_x = 1.56$, $D_m = 1.55$ g cm⁻³. The molecule is almost planar with symmetry *m*. The S^{IV}=N bonds of the SN₂ group differ in length, but both are elongated compared with sulfur diimide compounds. The title compound contains a very short intramolecular C=O···S contact distance of 2.305 Å, suggesting a 'bond–non-bond' resonance.

Einleitung. Im Rahmen unserer Strukturuntersuchungen an S^{IV}–N-Mehrfachbindungssystemen, insbesondere von Verbindungen, die das SN₂-Fragment enthalten (Gieren & Pertlik, 1974, 1976; Gieren, Dederer, Roesky & Janssen, 1976) haben wir die Titelsubstanz (III) untersucht. (III) entsteht durch Umsetzung von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (I) mit 1-Chlorthio-*N*-(*p*-toluoyl)formimidoylchlorid (II) (Neidlein, Leinberger, Gieren & Dederer, 1978). Für die Konstitution der Verbindung war neben der mono-

cyclischen Form (III) auch eine bicyclische (IV) zu diskutieren.



Durch Umkristallisation aus einer Mischung Benzol/*n*-Hexan (1:1) konnten gelbe, trikline, blättchenförmige Kristalle erhalten werden. Auf einem lochstreifengesteuerten Einkristalldiffraktometer der Fa. Siemens haben wir mit Cu $K\alpha$ -Strahlung (Ni-Filter) 1900 unabhängige Reflexe bis zu einem maximalen θ -Wert von 70° vermessen (Fünf-Wert-Messung, $\theta/2\theta$ -Abtastung). 241 Reflexe wurden als unbeobachtet eingestuft ($I \leq 2\sigma_i$; $I_0 = 2\sigma_i$). Eine E -Wert-Statistik und das Ergebnis der Strukturanalyse bestätigten die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$. Für die Computerrechnungen wurde im wesentlichen eine modifizierte Version (Hoppe, Gassmann & Zeichmeister, 1970) des XRAY-67 Programmsystems (Stewart, 1967) eingesetzt. Die Atomformfaktoren für S, O, N und C haben wir den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen, die Atomformfaktoren für H stammen von Stewart, Davidson & Simpson (1965). Die Lagekoordinaten der Schwefel-Atome wurden über eine Patterson-Synthese ermittelt. Da die Länge des innermolekularen S—S-Vektors

annähernd als bekannt vorausgesetzt werden konnte, war eine Identifizierung aller S—S-Vektoren leicht möglich. Eine anschließende Fourier-Synthese, bei der die Vorzeichen der Strukturformfaktoren nur mit den Schwefelpositionen berechnet wurden, zeigte auch alle Leichtatomlagen (ausser H). Nach einer Kleinste-Quadrate-Verfeinerung (vollständige Matrix, Einheitsgewichte) – zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren – wurde bei einem R -Wert ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$) von 7,0% eine Differenz-Fourier-Synthese berechnet, welche die Positionen aller H-Atome lieferte. Unter Einbeziehung der H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren konvergierte die Verfeinerung bei $R = 5,2\%$ für die beobachteten Reflexe. In den letzten Verfeinerungsschritten wurden Reflexe mit $|\Delta F| = ||F_o| - |F_c|| \geq 2,5$ (im letzten Verfeinerungszyklus nur 11 Reflexe) nicht mehr zur Berechnung der Parameterverschiebungen herangezogen. Die nicht beobachteten Reflexe wurden gleichfalls in die Verfeinerung einbezogen; sie wurden aber gesondert behandelt. Sie lieferten nur dann einen Beitrag zur Parameterverschiebung, wenn $\Delta F = |F_o| - |F_c| < 0$ war. In Tabelle 1 sind die Ortskoordinaten der Atome zusammengefasst.*

Diskussion. Die Molekülstruktur ist in Fig. 1 dargestellt. Bis auf die H-Atome der Methylgruppe liegen alle Atome fast genau in einer Ebene. Die Abweichung der Torsionswinkel von den Idealwerten 0 und 180° beträgt maximal 4° . Im Vergleich mit Röntgenstrukturanalysen von Schwefeldiimiden, bei welchen S—N-Bindungsängen im Bereich von $1,52$ – $1,54$ Å

Tabelle 1. *Relative Atomkoordinaten (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle)*

	x	y	z
S(1)	0,2352 (2)	0,4460 (1)	0,4456 (2)
S(2)	0,1096 (2)	0,3608 (1)	0,0117 (2)
O	0,4118 (4)	0,3974 (3)	0,7555 (5)
N(1)	0,2183 (5)	0,2708 (4)	0,1246 (6)
N(2)	0,1185 (5)	0,4648 (4)	0,2013 (6)
N(3)	0,3879 (4)	0,2476 (3)	0,4671 (5)
C(1)	0,2899 (5)	0,3077 (4)	0,3450 (6)
C(2)	0,4504 (5)	0,3016 (4)	0,6854 (6)
C(3)	0,5654 (5)	0,2410 (4)	0,8352 (6)
C(4)	0,6243 (6)	0,2869 (4)	1,0586 (7)
C(5)	0,7228 (6)	0,2257 (4)	1,2011 (8)
C(6)	0,7647 (6)	0,1184 (4)	1,1243 (8)
C(7)	0,7086 (6)	0,0745 (4)	0,8988 (9)
C(8)	0,6109 (6)	0,1344 (4)	0,7566 (8)
C(9)	0,8680 (9)	0,0500 (7)	1,2797 (13)
H(1)	0,613 (6)	0,375 (4)	1,121 (7)
H(2)	0,757 (7)	0,256 (5)	1,367 (8)
H(3)	0,729 (6)	0,001 (4)	0,834 (7)
H(4)	0,574 (6)	0,104 (4)	0,603 (7)
H(5)	0,794 (9)	0,001 (6)	1,368 (10)
H(6)	0,850 (11)	-0,035 (8)	1,207 (13)
H(7)	0,945 (11)	0,105 (7)	1,390 (12)

* Die Liste der Strukturformfaktoren, die Tabelle der Temperaturfaktoren sowie Tabellen mit Bindungsabständen und -winkeln und zwischenmolekularen Kontaktabständen wurden bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33397: 13 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

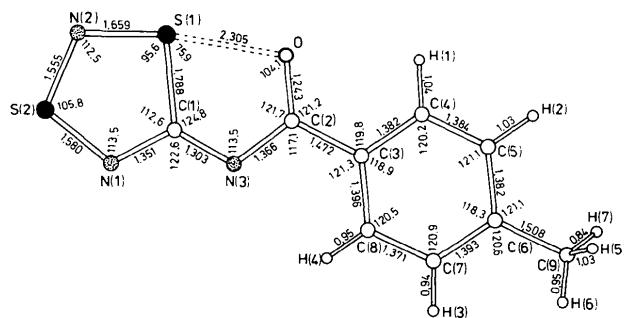
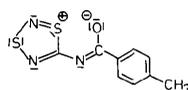


Fig. 1. Molekülstruktur des 5-(4-Methylbenzoylimino)-5H-1,3λ⁴,2,4-dithiadiazols. Die Standardabweichungen der Bindungsabstände variieren zwischen $0,003$ und $0,010$ Å (ausser C—H: $0,05$ – $0,09$ Å, diejenigen der angegebenen Bindungswinkel zwischen $0,2$ und $0,5^\circ$). Fortran-Zeichenprogramm *PROJCT* (Steigemann, 1968).

gefunden wurden (Leandri, Buseti, Valle & Mammi, 1970; Gieren & Pertlik, 1974, 1976; Gieren, Dederer, Roesky & Janssen, 1976), sind beide S–N-Bindungslängen der SN₂-Gruppierung verlängert. Sie sind mit 1,580 und 1,550 Å jedoch nicht gleich lang. Die kürzere von diesen beiden Bindungen geht vom N(2)-Atom aus, das mit dem formal zweiwertigen Schwefel S(1) substituiert ist. Auch der Bindungswinkel an S(2) ist deutlich kleiner als analoge Winkel bei Schwefeldiimid. Hieraus kann man folgern, dass der formal vierwertige Schwefel S(2) etwas zweiwertigen Charakter besitzt. Der endo- und die exocyclischen C–N-sowie der exocyclische C=O-Bindungsabstand weisen auf eine intermediäre Bindungsordnung zwischen Einfach- und Doppelbindungen hin. Die relativ lange C=O-Bindungslänge von 1,243 Å deutet auf eine verstärkte negative Partialladung am Sauerstoff hin, die sich auch in der relativ leichten Alkylierbarkeit dieses Sauerstoffatoms der formalen Carbonylgruppe äussert (Neidlein, Leinberger, Gieren & Dederer, 1978). Auch die endocyclische formale S–N-Einfachbindung zeigt mit 1,659 Å einen noch merklichen Doppelbindungsanteil, wogegen der Doppelbindungsanteil der vom gleichen Schwefelatom ausgehenden S–C-Bindung mit einer Länge von 1,788 Å sehr gering sein dürfte. Die C–C-Bindung zum Tolyrest im 4-Methylbenzamidfragment zeigt mit 1,472 Å einen geringen Doppelbindungsanteil, wofür auch die Koplanarität des Benzolringes mit dem Rest des Moleküls spricht. Die Bindungsabstände im Benzolring betragen im Mittel 1,385 Å entsprechend dem Erwartungswert. Die Winkel im Benzolring weisen die für *p*-disubstituierte Benzolringe charakteristischen Winkeldeformationen auf (Domenicano, Vaciano & Coulson, 1975). Die endocyclischen Winkel an den substituierten C-Atomen sind kleiner als die übrigen Winkel.



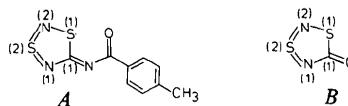
(IIIb)

Die gefundenen Bindungsabstände erlauben neben (III) die Formulierung einer zwitterionischen Resonanzformel (IIIb). In dieser Formel haben die Schwefelatome gegenüber (III) ihre Wertigkeitsstufen vertauscht. In ihr stehen sich ausserdem ein positiv geladenes Schwefelatom und ein negativ geladenes Sauerstoffatom direkt gegenüber, woraus eine bindende Wechselwirkung zwischen diesen beiden Atomen gefolgert werden müsste. Der intramolekulare S(1)–O-Kontaktabstand bestätigt diese Vermutung. Er beträgt 2,305 Å und ist damit zwar erheblich länger als der Erwartungswert für eine S–O-Einfachbindung von 1,69 Å, welcher sich nach Schomaker & Stevenson (1941) aus den Kovalenzradien berechnen lässt; aber auf der anderen Seite ist dieser Abstand um *ca* 1 Å

kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (Pauling, 1962), die 3,25 Å beträgt. Wir haben es hier offensichtlich mit einer schwachen Bindung zwischen S(1) und O zu tun. Vergleichbar lange S–O-Bindungen, die ebenfalls einen Fünf-Ring-Heterocyclus schliessen, wurden bereits bei anderen Molekülsystemen gefunden (Johnson, Reid & Paul, 1971; Pinel, Molier, Llaguno & Paul, 1971; Llaguno, Paul, Pinel & Molier, 1972; Leban, 1976). Bei der Titelverbindung lässt sich die überlange S–O-Bindung erklären, wenn man die gefundene Molekülstruktur als Zwischenstufe zwischen Struktur (III) und (IV) beschreibt. Der Übergang von (III) nach (IV) stellt eine nucleophile Addition eines Carbonylsauerstoffatoms an ein Schwefelatom dar. Die lange S–O-Bindung kann daher auch über eine Beteiligung der Struktur (IV) am Grundzustand im Sinne einer 'bond–non-bond resonance' beschrieben werden. Die ursprüngliche Frage, ob es sich bei der Titelverbindung um eine bi- oder monocyclische Verbindung handelt, ist in dieser Form eigentlich gegenstandslos geworden, da offenbar ein Zwischenzustand existiert, für den weder die Aussage 'Monocyclus' (III) noch 'Bicyclus' (IV) zutreffend sein kann. Die Tendenz des Moleküls in Richtung auf einen Bicyclus hin bestimmt auch die Konfiguration an den exocyclischen N–C-Bindungen, die dergestalt sind, dass die Atomfolge S(1)–C(1)–N(3)–C(2)–O ein koplanares *all-cis*-System bildet, welches den Ringschluss ermöglicht.

Kürzlich führten Roesky, Wehner, Zehnder, Deiseroth & Simon (1978) die Röntgenstrukturanalyse von 5-Oxo-5H-1,3λ⁴,2,4-dithiadiazol durch. Die von uns bearbeitete Verbindung lässt sich als Derivat dieses Grundkörpers auffassen, und zwar ist sie das 4-Methylbenzoyliminoderivat. In Tabelle 2 sind analoge

Tabelle 2. Vergleich der Molekülstrukturen von 5-(4-Methylbenzoylimino)-5H-1,3λ⁴,2,4-dithiadiazol (A) und 5-Oxo-5H-1,3λ⁴,2,4-dithiadiazol (B)



	A	B*
S(2)–N(1)	1,580 (4) Å	1,584 (4) Å
S(2)–N(2)	1,555 (4)	1,572 (5)
S(1)–N(2)	1,659 (4)	1,630 (4)
S(1)–C(1)	1,788 (5)	1,813 (5)
N(1)–C(1)	1,351 (5)	1,374 (7)
C(2)–O	1,243 (6)	1,218 (5)
N(1)–S(2)–N(2)	105,8 (2)°	106,4 (2)°
N(2)–S(1)–C(1)	95,6 (2)	97,9 (2)
S(2)–N(1)–C(1)	113,5 (4)	113,9 (4)
S(1)–N(2)–S(2)	112,5 (3)	111,7 (3)
S(1)–C(1)–N(1)	112,6 (3)	110,0 (4)

* Roesky, Wehner, Zehnder, Deiseroth & Simon (1978). Wir danken den Autoren für die Überlassung ihres Manuskripts.

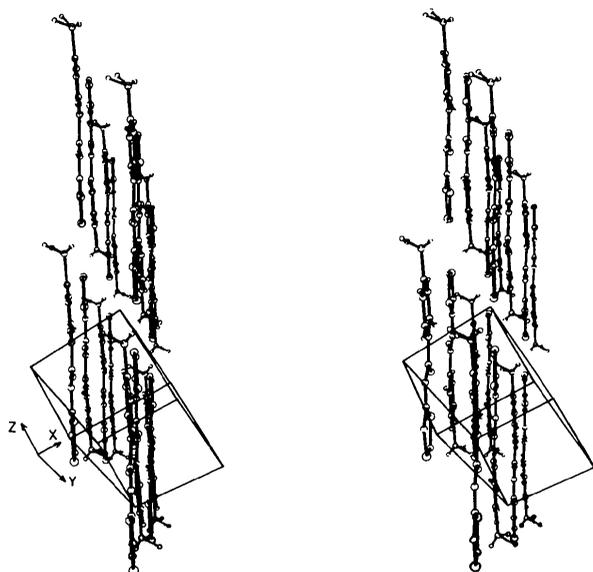


Fig. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur, dargestellt in einem stereoskopischen Bildpaar. Fortran-Zeichenprogramm *PROJCT* (Steigemann, 1968).

Bindungsabstände und -winkel beider Verbindungen gegenübergestellt. Die Bindungsabstände haben zwar etwa die gleiche Grösse; bis auf den Abstand S(2)–N(1) sind aber die Bindungslängendifferenzen von 0,02–0,03 Å unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen signifikant. Die Unterschiede beruhen zum einen auf der Verlängerung des exocyclischen π -Systems im von uns bearbeiteten Derivat, zum anderen sind sie auf die angesprochene 'nucleophile Addition' von O an S(1) zurückzuführen. Auch in der Vergleichsstruktur sind die S–N-Bindungslängen im SN₂-Fragment geringfügig verschieden. Das Vorzeichen dieser Differenz ist in beiden Strukturen gleich. Die Bindungswinkel im heterocyclischen Fünfring differieren merklich ($\Delta = 2^\circ$) nur an C(1) und S(1), den beiden Atomen, an welchen die Substituenten geändert wurden.

Die Symmetrieelemente der Raumgruppe bedingen eine parallele Anordnung der Molekülebenen. Die Moleküle ordnen sich zu treppenförmig strukturierten

Bändern, die dreidimensional ineinandergeschachtelt sind (Fig. 2). Die Struktur kann als deformierte Schichtstruktur aufgefasst werden. Die zwischenmolekularen Kontaktabstände sind bis auf den Abstand S(2)···N(2) ($-x, -y + 1, -z$) = 3,128 (4) Å innerhalb der Fehlergrenzen grösser oder gleich der Summe der van-der-Waals-Radien.

Literatur

- DOMENICANO, A., VACIAGO, A. & COULSON, C. A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 221–234.
- GIEREN, A., DEDERER, B., ROESKY, H. W. & JANSSEN, E. (1976). *Angew. Chem.* **88**, 853–854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 783–784.
- GIEREN, A. & PERTLIK, F. (1974). Abstr. 2nd Eur. Crystallogr. Meet., Keszthely (Ungarn), S. 303–305.
- GIEREN, A. & PERTLIK, F. (1976). *Angew. Chem.* **88**, 852–853; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 782–783.
- HOPPE, W., GASSMANN, J. & ZECHMEISTER, K. (1970). *Crystallographic Computing*, herausgegeben von F. R. AHMED, S. 26. Copenhagen: Munksgaard.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III, Tabelle 3.3.1A. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, P. L., REID, K. I. G. & PAUL, I. C. (1971). *J. Chem. Soc. B*, S. 946–952.
- LEANDRI, G., BUSETTI, V., VALLE, G. & MAMMI, M. (1970). *J. Chem. Soc. D*, S. 413–414.
- LEBAN, I. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1601–1604.
- LLAGUNO, E. C., PAUL, I. C., PINEL, R. & MOLIER, Y. (1972). *Tetrahedron Lett.* S. 4687–4690.
- NEIDLEIN, R., LEINBERGER, P., GIEREN, A. & DEDERER, B. (1978). *Chem. Ber.* **111**, 698–704.
- PAULING, L. (1962). *Die Natur der chemischen Bindung*, S. 245. Weinheim/Bergstrasse: Verlag Chemie.
- PINEL, R., MOLIER, Y., LLAGUNO, E. C. & PAUL, I. C. (1971). *J. Chem. Soc. D*, S. 1352–1353.
- ROESKY, H. W., WEHNER, E., ZEHNDER, E.-J., DEISEROTH, H.-J. & SIMON, A. (1978). *Chem. Ber.* Im Druck.
- SCHOMAKER, V. & STEVENSON, D. P. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 37–40.
- STEIGEMANN, W. (1968). Diplomarbeit, TH München.
- STEWART, J. M. (1967). XRAY-67 system. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.