

Table 5. Atomic charges obtained from CNDO-type calculations

S	0.44	C(5)	0.02	C(22)	-0.05
N	-0.41	C(6)	-0.01	C(23)	-0.05
O	-0.39	C(7)	-0.03	C(24)	-0.06
C(1)	0.21	C(8)	0.04	C(31)	-0.05
C(2)	-0.05	C(9)	-0.02	C(32)	-0.05
C(3)	0.08	C(0)	0.02	C(51)	-0.05
C(4)	-0.02	C(21)	0.13	C(81)	-0.06

The thione-imide group is not strictly planar, as shown by the torsion angle of 173.5° around the S—N bond. Only one of the two double bonds at the S atom is fully localized. The other is apparently delocalized over a larger fragment of the molecule. Thus the S—N bond length of 1.558 Å found in the present study is comparable to that of 1.54 Å found in (FSN)₄ (Wiegiers & Vos, 1963), whereas the S—C bond of 1.646 Å lies between those of the single S—C bond (1.839 Å) in (CH₂)₄S (Náhlovská, Náhlovský & Seip, 1969) and the double bond (1.559 Å) in CS₂ (Morino & Iijima, 1962). The observed S—N—C(21) bond angle is 116.6°, somewhat larger than those (about 111°) found in sulphilimine compounds (Kálmán, Sasvári & Kucsmán, 1971, 1973). Because of the steric interactions between N and the methyl H atoms discussed above, the C(2)—S—N angle of 110.4° is possibly larger than expected for similar thione-imides in general.

The structural features of the thione-imide are largely in accordance with a recent structural investi-

gation (Haagensen, 1978) of *tert*-butylimido-λ⁴-thio-(phenylthio)methyl *p*-tolyl sulphone.

Thanks are due to Dr I. Crossland for supplying the crystalline material and for helpful discussions.

References

- ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 157–165.
- CROSSLAND, I. (1977). *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **31**, 890–894.
- HAAGENSEN, C. O. (1978). *Acta Cryst.* **B34**. In the press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- KÁLMÁN, A., SASVÁRI, K. & KUCSMÁN, Á. (1971). *Chem. Commun.* pp. 1447–1448.
- KÁLMÁN, A., SASVÁRI, K. & KUCSMÁN, Á. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1241–1244.
- MORINO, Y. & IIJIMA, T. (1962). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **35**, 1661–1667.
- MURRELL, J. N. & HARGET, A. J. (1972). *Semi-Empirical Self-Consistent-Field Molecular-Orbital Theory of Molecules*, pp. 40–41. New York: Wiley-Interscience.
- NÁHLOVSKÁ, Z., NÁHLOVSKÝ, B. & SEIP, H. M. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 3534–3540.
- NIELSEN, K. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 1009–1010.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. London: The Chemical Society.
- WIEGERS, G. A. & VOS, A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 152–153.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 2943–2945

2-Methyl-4-phenyl-2,3-butadiensäure

VON H. IRNGARTINGER UND H.-U. JÄGER

Institut für Organische Chemie der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 17. Februar 1977; angenommen am 15. Mai 1978)

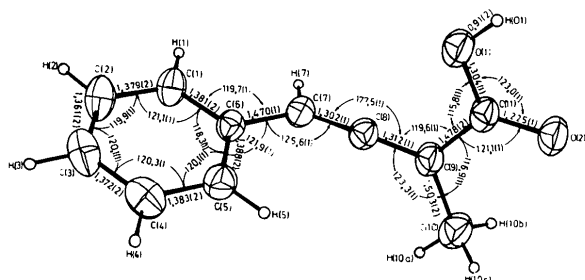
Abstract. C₁₁H₁₀O₂, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 6.562 (2), *b* = 7.283 (4), *c* = 20.348 (6) Å, β = 94.99 (2)°, *Z* = 4, *D_x* = 1.19 g cm⁻³, *R* = 0.047. The π systems of the substituents are almost coplanar with the corresponding double bonds of the allene moiety. The dihedral angles between the corresponding planes are 4.2° for the carboxylic group and 14.3° for the phenyl ring.

Einleitung. Die Kristalle wurden durch langsames Abkühlen aus Petrolether gezüchtet. Die Gitterkon-

stanten haben wir aus 32 diffraktometrisch vermessenen Reflexen hoher Ordnung ($\sin \theta/\lambda \geq 0,51 \text{ \AA}^{-1}$) berechnet. Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED-Siemens, Mo *K*_α-Strahlung, Zirkon- und Yttrium-Differenzfilter, 2θ-ω-Abtastung) wurden bis zu einem Bereich von $\sin \theta/\lambda = 0,663 \text{ \AA}^{-1}$ die Intensitäten aller 2348 unabhängigen Reflexe vermessen. Davon wurden 752 als unbeobachtet angesehen [*I* < 2σ(*I*)] und erhielten anstelle von *I* den Grenzwert *I_i* = σ(*I*). Die Standardabweichung der Intensität σ(*I*) berechnet sich aus σ²(*I*) = (*I*_{brutto} + *B*)

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^5$) der C- und O-Atome [Standardabweichungen ($\times 10^5$) in Klammern]

	x	y	z
C(1)	44527 (26)	61426 (22)	24906 (8)
C(2)	49317 (33)	59364 (26)	31601 (9)
C(3)	35905 (35)	50863 (26)	35342 (9)
C(4)	17595 (32)	44418 (26)	32467 (9)
C(5)	12746 (26)	46286 (23)	25747 (8)
C(6)	26314 (20)	54869 (18)	21873 (7)
C(7)	21776 (22)	57167 (21)	14717 (7)
C(8)	7372 (22)	48722 (19)	11088 (7)
C(9)	-7648 (21)	40845 (21)	7446 (7)
C(10)	-28796 (28)	48836 (33)	6386 (12)
C(11)	-4002 (21)	23306 (21)	4083 (6)
O(1)	14171 (15)	16186 (17)	5326 (5)
O(2)	-17370 (14)	16222 (15)	332 (5)

Fig. 1. Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$) mit Standardabweichungen in Klammern. Der mittlere Abstand der C-H-Bindungen beträgt 0,96 (3) Å.

+ $c^2(I_{\text{brutto}} - B)^2$. I ist die Nettointensität, I_{brutto} die gemessene, korrigierte Intensität und B der Untergrund; der Fehler c für statistische Schwankungen wurde 0,03 gesetzt.

Die Strukturlösung ergab sich in direktem Verfahren mit dem Program *LSAM* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Die Lagen der Wasserstoffatome am Phenylring wurden nach stereochemischen Gesichtspunkten festgelegt, die restlichen H-Atome ergaben sich aus einer Differenz-Fouriersynthese. Nach mehreren Kleinste-Quadrate-Zyklen im Vollmatrix-Verfahren resultierte mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C- und O-Atome und isotropen für die H-Atome ohne nicht beobachtete Reflexe ein endgültiger R -Wert von 0,047 ($R = \sum |kF_o| - |F_c| / \sum |kF_o|$). Vier starke Reflexe, für die $|kF_o - |F_c|| > 6$ galt, erhielten das Gewicht Null. Im letzten Zyklus wurden 188 nicht beobachtete Reflexe, für die $|F_c| \geq kF_o$ galt, mit einbezogen. Das Gewicht $w = 1/\sigma^2(F_o^2)$ im Verfeinerungsverfahren leitete sich von $\sigma^2(I)$ ab. Zur Berechnung der Strukturparameter wurden die Atomformfaktoren der C- und O-Atome von Cromer & Waber (1965) und die der H-Atome von Stewart, Davidson & Simpson (1965) verwendet. Das Rechenzentrum der Universität Heidelberg (IBM 360/67) stellte die Rechenzeit zur Verfügung. Die Atom-

Tabelle 2. Einige intra- und intermolekulare Kontakte (Å)

Symmetriekode: (i) 1 - x, -0,5 + y, 0,5 - z.			
C(5) ... C(8)	2,978	H(1') ... C(4)	2,91
H(5) ... C(8)	2,67	H(1') ... C(5)	3,01
H(1') ... C(3)	2,98		

koordinaten der C- und O-Atome stehen in Tabelle 1.* Fig. 1 enthält die Bindungslängen und -winkel.

Diskussion. Im Rahmen von Strukturuntersuchungen über Kumulene (Irgartinger & Jäger, 1976a,b) bestimmten wir die Kristall- und Molekularstruktur der substituierten Allencarbonsäure $\text{PhCH}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$, die im Zusammenhang mit Chiralitätsbeobachtungen synthetisiert wurde (Runge, Kresze & Ruch, 1975). Die beiden π -Systeme der Allengruppierung stehen nahezu senkrecht aufeinander. Der Winkel zwischen den Ebenen durch die Atome C(6), C(7), C(8) bzw. C(8), C(9), C(10), C(11) beträgt $88,7^{\circ}$. Der Phenylring ist zur Ebene durch die Atome C(6), C(7), C(8) um $14,3^{\circ}$ geneigt. Die geringe Verdrehung aus der Lage optimaler Konjugation resultiert aus intra- und intermolekularen Wechselwirkungen (Tabelle 2). Die Anordnung der Carboxylgruppe zur entsprechenden Ebene der benachbarten Doppelbindung ist noch günstiger. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen durch C(8), C(9), C(11) bzw. C(11), O(1), O(2) beläuft sich auf nur $4,2^{\circ}$. Die Carbonylgruppe steht wie in der Allencarbonsäure (Leiserowitz & Nader, 1973) in antiperiplanarer Anordnung zu den Allendoppelbindungen [Torsionswinkel C(8)-C(9)-C(11)-O(2) $-175,5^{\circ}$]. Intramolekulare Wechselwirkungen [C(5) ... C(8) 2,978 Å] führen zu Winkelaufweitungen: C(6)-C(7)-C(8) $125,6^{\circ}$; C(5)-C(6)-C(7) $121,9^{\circ}$. Die übrigen Bindungswinkel und die Bindungslängen der Allengruppe stimmen mit den Werten vergleichbarer Allene überein (Groth, 1973; Karle, 1973; Leiserowitz & Nader, 1973).

Wir danken Herrn Professor G. Kresze, München, und Herrn Dr W. Runge, Heidelberg, für das Kristallmaterial. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, danken wir für Sachbeihilfen.

* Die Liste der Strukturparameter, die Koordinaten der H-Atome und die thermischen Parameter aller Atome sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33622: 15 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Literatur

CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.

- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GROTH, P. (1973). *Acta Chem. Scand.* **27**, 3302–3306.
- IRNGARTINGER, H. & JÄGER, H.-U. (1976a). *Angew. Chem.* **88**, 615–616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 562–563.
- IRNGARTINGER, H. & JÄGER, H.-U. (1976b). *Tetrahedron Lett.* pp. 3595–3596.
- KARLE, I. L. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4036–4040.
- LEISEROWITZ, L. & NADER, F. (1973). *Angew. Chem.* **85**, 150–151; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 158–159.
- RUNGE, W., KRESZE, G. & RUCH, E. (1975). *Justus Liebigs Ann. Chem.* pp. 1361–1378.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 2945–2947

Neutron Diffraction Study of Oxonium Trifluoromethanesulphonate*

BY JAN-OLOF LUNDGREN, ROLAND TELLGREN AND IVAR OLOVSSON

Institute of Chemistry, University of Uppsala, Box 531, S-751 21 Uppsala, Sweden

(Received 3 May 1978; accepted 24 May 1978)

Abstract. $\text{H}_3\text{O}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$, monoclinic, $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 5.9634$ (3), $b = 9.975$ (3), $c = 9.708$ (1) Å, $\beta = 98.661$ (7)° [Spencer & Lundgren (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1923–1928]. Neutron wavelength 1.210 Å, μ (measured) = 0.57 cm⁻¹, m.p. 34°C. Intensity data were recorded at 21°C. Refinement with 801 observed data gave $R(F^2) = 0.090$, $R_w(F^2) = 0.078$. The oxonium ion, which is in an asymmetric environment, displays a moderate distortion from C_{3v} symmetry. The O–H distances are 0.986, 0.997 and 0.998 (5) Å; the H–O–H angles are 110.9, 111.7 and 116.0 (4)°. The H_3O^+ ion is hydrogen bonded to three different CF_3SO_3^- ions by bonds of length 2.522 (3), 2.579 (4) and 2.673 (3) Å.

Introduction. The present investigation was undertaken to study the geometry of the oxonium ion, H_3O^+ , in an environment known from an earlier X-ray study (Spencer & Lundgren, 1973) to be asymmetric. A neutron diffraction study of oxonium *p*-toluenesulphonate was reported by Lundgren & Williams (1973), where the environment of the H_3O^+ ion has a virtual threefold symmetry, *i.e.* the $\text{H}_3\text{O}^+\cdots\text{O}$ bonds are all the same length, 2.52–2.54 Å, and the $\text{O}\cdots\text{H}_3\text{O}^+\cdots\text{O}$ angles are very similar, 103.8–114.9°. Neutron diffraction studies of structures where the oxonium ion is hydrogen bonded to water molecules to form H_5O_2^+ or H_7O_3^+ complexes have been reported for picrylsulphonic acid tetrahydrate (Lundgren & Tellgren, 1974), and hydrogen bromide dihydrate and *o*-sulphobenzoic acid trihydrate (Attig & Williams, 1976a,b).

A crystal of $\text{H}_3\text{O}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ with volume 48.5 mm³ was grown by a zone-melting technique in a quartz tube of diameter 4.1 mm. The intensities of 1588 independent reflexions were recorded at 21°C using an ω - 2θ step-scan technique on a Hilger & Watts computer-controlled four-circle diffractometer at the Swedish Atomic Energy R2 Reactor at Studsvik. Three test reflexions were monitored regularly throughout the data collection. The intensities of the test reflexions decreased linearly to about 91% of their initial values. An appropriate correction was applied to all intensities. The data were corrected for Lorentz and absorption effects. The absorption correction was made using the Gaussian quadrature method with a $4 \times 4 \times 4$ grid. The crystal shape was here approximated by 18 rational boundary planes. The transmission factors were in the range 0.823–0.840. Standard deviations of the intensities were estimated from Poisson counting statistics, the scatter observed in the test reflexions, and the uncertainty in the scaling function (McCandlish, Stout & Andrews, 1975).

Table 1. *Atomic coordinates* ($\times 10^4$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
S	–2971 (7)	2341 (4)	4773 (4)
O(1)	–3977 (4)	3602 (2)	5042 (2)
O(2)	–3459 (4)	1943 (2)	3336 (2)
O(3)	–3208 (4)	1291 (2)	5754 (2)
C	78 (4)	2688 (2)	5027 (2)
F(1)	496 (5)	3638 (3)	4173 (3)
F(2)	796 (5)	3093 (4)	6295 (3)
F(3)	1190 (6)	1621 (4)	4753 (4)
O(w)	4358 (5)	4595 (3)	2540 (3)
H(1)	4925 (8)	4412 (4)	3529 (4)
H(2)	4053 (7)	5554 (4)	2289 (4)
H(3)	5347 (8)	4164 (4)	1924 (4)

* Hydrogen Bond Studies. CXXXIV. Part CXXXIII: Thomas (1978).