

- DUNITZ, J. D. & SEILER, P. (1973). *Acta Cryst.* B29, 589–595.
 HIRSHFELD, F. L. (1976). *Acta Cryst.* A32, 239–244.
 KAFTORY, M. & DUNITZ, J. D. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2914–2916.
 LEHN, J. M. (1970). *Top. Curr. Chem.* 15, 311–377.
 ROSENFELD, R. E. JR, TRUEBLOOD, K. N. & DUNITZ, J. D. (1978). *Acta Cryst.* A34, 828–829.

- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* B24, 63–76.
 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.
 TRUEBLOOD, K. N. (1977). Abstr. 4th Eur. Crystallogr. Meet., Oxford. Paper PI 36.

Acta Cryst. (1978). B34, 3248–3255

Einkristallröntgenstrukturanalyse eines Zwitterionischen, Photoisomeren Umlagerungsproduktes eines Sydnons mit Spiranstruktur

VON ALFRED GIEREN UND VIKTOR LAMM

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I, Am Klopferspitz, 8033 Martinsried/München, Bundesrepublik Deutschland

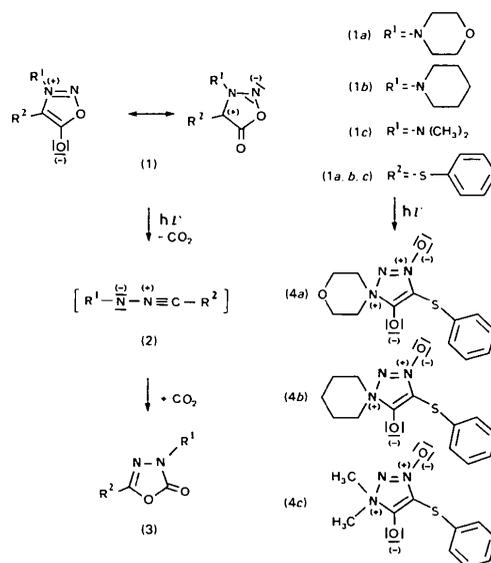
(Eingegangen am 28. März 1978; angenommen am 19. Juni 1978)

3-Phenylthio-8-oxa-1-aza-2,5-diazoniaspiro[4.5]deca-1,3-diene-2,4-diolate ($C_{12}H_{13}N_3O_3S$) is a photoisomer of a sydnone, and its preparation indicated a new pathway for the photoisomerization of sydnones. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/b$ with $a = 12.743$ (7), $b = 23.106$ (4), $c = 9.555$ (6) Å, $\gamma = 112.40$ (3)° and two molecules per asymmetric unit. 4754 independent reflexions were measured on an automatic diffractometer. The structure was solved by direct methods and refined by least-squares methods yielding a final R index of 0.058. The identification of some atomic positions as C or N atoms was sophisticated and was verified by several crystallographic methods. The molecule incorporates a spirane system with a quaternary N at its centre. The bonding relationships are described incorporating a bond–non-bond resonance. The two molecules of the asymmetric unit show slight differences concerning conformation induced by crystal packing.

Einleitung

Die Photoisomerisierung von Sydnonen (1) führt normalerweise über eine Nitriliminzwischenstufe (2) zu den Oxadiazolinonderivaten (3) (Krauch, Kuhls & Piek, 1966). Setzt man in diese Reaktion die Sydnone (1a,b,c) ein, bei denen R^1 eine Aminokomponente und R^2 stets ein Thiophenylrest ist, dann erhält man zwar gleichfalls jeweils ein Isomerisierungsprodukt, dessen spektroskopische Daten (MS, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV, IR) jedoch nicht vollständig konsistent mit der Formulierung eines Oxadiazolinonderivates sind. Dieser Sachverhalt liess die Vermutung zu, dass hier ein neuer Reaktionsweg vorliegt (Gotthardt, Reiter, Gieren & Lamm, 1978). Da aber aus den spektroskopischen und auch aus chemischen Befunden kein Strukturvorschlag abgeleitet werden konnte, der mit allen diesen Befunden in Übereinstimmung gewesen wäre, haben wir zur Aufklärung der Struktur der neuartigen Isomerisierungsprodukte eine Röntgenstrukturanalyse von (4a) durchgeführt. Gleichfalls wurden röntgenographische Untersuchungen an dem zu (4a) analogen Isomerisierungsprodukt (4b) vorgenommen. Die Ergeb-

nisse der Röntgenstrukturuntersuchungen erlauben es, die Photoisomerisierungsprodukte von (1a,b,c) überraschend als (4a,b,c) zu formulieren.



Experimentelles

(4a) wurde aus einer Lösungsmittelmischung von Methanol und Ethylessigester (95:5) und (4b) aus Ethylessigester als Lösungsmittel umkristallisiert. Die kristallographischen Daten dieser beiden Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Gitterkonstanten von (4a) wurden aus Diffraktometermessungen gewonnen und diejenigen für (4b) über photographische Aufnahmen. (4a) und (4b) kristallisieren isomorph, so dass beide Verbindungen die gleiche Struktur besitzen müssen, abgesehen von einem Austausch des Morpholinringes in (4a) durch einen Piperidinring in (4b). Strukturell bedeutet dieser Austausch nur den Ersatz eines Sauerstoffatoms durch eine CH_2 -Gruppe. Beide Verbindungen kristallisieren mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, ändert sich beim Übergang von (4a) nach (4b) merklich nur die Gitterkonstante in a-Richtung um ca 0,4 Å. Eine vollständige dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse haben wir von (4a) ausgeführt. Zur Vermessung der Reflexintensitäten auf einem lochstreifengesteuerten Einkristalldiffraktometer (Siemens-AED) wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0,18 \times 0,16 \times 0,69$ mm verwendet. Mit dem Verfahren der sogenannten Fünf-Wert-Messung ['five-point measurement' (Hoppe, 1969)] wurden in der $\theta/2\theta$ -Abtastung 4754 unabhängige Reflexe mit Cu $K\alpha$ -Strahlung (Ni-Filter) bis zu einem maximalen θ -Winkel von 70° vermessen. Von diesen Reflexen waren 1073 unbeobachtet ($I \leq 2\sigma$). Für die Intensität dieser Reflexe wurde $I_o = 2\sigma_I$ gesetzt. Auf eine Absorptionskorrektur [$\mu(\text{Cu } K\alpha) = 22,4 \text{ cm}^{-1}$] wurde verzichtet.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

In üblicher Weise wurden die Reflexintensitäten für Lorentz-Polarisations-Effekte korrigiert. Eine E-Wert-

Tabelle 1. Kristallographische Daten von 3-Phenylthio-8-oxa-1-aza-2,5-diazonia-spiro[4.4]deca-1,3-dien-2,4-diolat (4a) und 3-Phenylthio-1-aza-2,5-diazonia-spiro[4.5]deca-1,3-dien-2,4-diolat (4b)

	(4a)	(4b)
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/b$	$P2_1/b$
a (Å)	12,743 (7)	13,12 (3)
b (Å)	23,106 (4)	23,10 (2)
c (Å)	9,555 (6)	9,56 (2)
γ ($^\circ$)	112,40 (3)	112,4 (1)
V (Å ³)	2601,1	2679
D_m (g cm ⁻³)	1,423	1,40
D_x (g cm ⁻³)	1,426	1,38
M_r	279,3	277,3
Z	8	8
F(000)	1168	1168

Statistik wies auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe hin. An Computerprogrammen benutzten wir hauptsächlich eine spezielle Version (Hoppe, Gassmann & Zechmeister, 1970) des XRAY 67-Programmsystems (Stewart, 1967). Als Rechenmaschinen dienten im wesentlichen eine IBM 360/91 – und eine Amdahl 470 – Anlage. Die Atomformfaktoren für C, N, O und S wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen, diejenigen für H stammen von Stewart, Davidson & Simpson (1965). Gelöst wurde die Struktur mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms PHASDT (Hoppe, Gassmann & Zechmeister, 1970). Zur Vorzeichenbestimmung wurden die 300 Strukturformfaktoren mit den grössten E-Werten ($E_{\text{max}} = 3,79$, $E_{\text{min}} = 1,86$) herangezogen. Die nach dem Q-Kriterium (Zechmeister, 1969; Gieren & Dederer, 1977) beste Lösung der 16 Alternativvorzeichensätze, die sich daraus ergaben, dass im Start-

Tabelle 2. Relative Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome

Standardabweichungen sind in Einheiten der jeweils letzten Stelle. Mit Sternchen gekennzeichnete Atome gehören zu Molekül 1.

	x	y	z
S(1)*	0,30205 (7)	-0,00428 (5)	0,80729 (11)
S(2)	0,9410 (1)	0,3816 (1)	0,5821 (1)
O(1)*	0,4985 (2)	0,0931 (1)	0,9631 (3)
O(2)*	0,4824 (2)	-0,0545 (1)	0,6303 (3)
O(3)*	0,8660 (2)	0,0572 (2)	0,6918 (3)
O(4)	1,0197 (2)	0,3663 (1)	0,8735 (3)
O(5)	1,0921 (2)	0,3024 (1)	0,4374 (3)
O(6)	1,3126 (3)	0,2400 (1)	0,7255 (3)
N(1)*	0,6324 (2)	0,0701 (1)	0,8603 (3)
N(2)*	0,5251 (2)	0,0611 (1)	0,8765 (3)
N(3)*	0,6309 (2)	0,0266 (1)	0,7506 (3)
N(4)	1,1277 (2)	0,3167 (1)	0,8061 (3)
N(5)	1,0585 (2)	0,3437 (1)	0,7783 (3)
N(6)	1,1528 (2)	0,2968 (1)	0,6708 (3)
C(1)*	0,4463 (3)	0,0145 (2)	0,7932 (4)
C(2)*	0,5035 (3)	-0,0128 (2)	0,7136 (4)
C(3)*	0,6914 (3)	-0,0136 (2)	0,7978 (5)
C(4)*	0,8170 (4)	0,0253 (3)	0,8160 (5)
C(5)*	0,8140 (4)	0,0985 (3)	0,6544 (5)
C(6)*	0,6903 (4)	0,0636 (2)	0,6217 (4)
C(7)*	0,2719 (3)	0,0431 (2)	0,6791 (4)
C(8)*	0,1570 (3)	0,0313 (2)	0,6569 (5)
C(9)*	0,1265 (4)	0,0647 (2)	0,5589 (5)
C(10)*	0,2081 (4)	0,1103 (2)	0,4804 (5)
C(11)*	0,3214 (4)	0,1224 (2)	0,5037 (4)
C(12)*	0,3532 (3)	0,0892 (2)	0,6026 (4)
C(13)	1,0272 (3)	0,3452 (2)	0,6350 (4)
C(14)	1,0835 (3)	0,3160 (2)	0,5597 (4)
C(15)	1,1199 (4)	0,2268 (2)	0,6694 (4)
C(16)	1,1964 (4)	0,2093 (2)	0,7656 (5)
C(17)	1,3436 (4)	0,3056 (2)	0,7421 (6)
C(18)	1,2791 (3)	0,3291 (2)	0,6418 (5)
C(19)	0,8012 (3)	0,3262 (2)	0,6177 (4)
C(20)	0,7137 (4)	0,3392 (2)	0,5593 (5)
C(21)	0,6026 (4)	0,2990 (3)	0,5835 (6)
C(22)	0,5795 (4)	0,2487 (3)	0,6680 (6)
C(23)	0,6666 (4)	0,2351 (2)	0,7270 (5)
C(24)	0,7786 (3)	0,2745 (2)	0,6998 (5)

vorzeichensatz neben drei ursprungsbestimmenden Reflexen die Vorzeichen von vier weiteren Reflexen permutiert wurden, lieferte die Vorzeichen von 297 Struktur Faktoren. Eine *E*-Fourier-Synthese zeigte die Mehrzahl der Nichtwasserstoffatome und eine anschließende Fourier-Synthese mit allen Reflexen auch die noch fehlenden Nichtwasserstoff-Atompositionen. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (Einheitsgewichte) konvergierte mit isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome und anisotropen Temperaturfaktoren für die übrigen Atome bei einem *R*-Wert ($R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$) von 5,8% (beobachtete Reflexe). Die H-Atompositionen wurden im Laufe der Verfeinerung über Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Bei der Verfeinerung wurden die nicht beobachteten Reflexe gesondert behandelt, und zwar wurden sie zur Berechnung der Parameterverschiebungen nur dann verwendet, wenn $\Delta F = |F_o| - |F_c| < 0$ war. Wegen der grossen Zahl der Parameter wurde jeder Verfeinerungszyklus (*ORFLS*-Programm; Busing, Martin & Levy, 1962) nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren in zwei Teilzyklen aufgeteilt. In den Teilzyklen wurden jeweils die Parameter eines der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit verfeinert. In den letzten Verfeinerungsschritten wurden 21 Reflexe mit $|\Delta F| > 5$ nicht mehr zur Berechnung der Parameterverschiebungen herangezogen. Die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome sind in Tabelle 2 zusammengefasst.*

Die Zuordnung der N- und C-Atome im Fünfring von (4a) war nicht trivial. Normalerweise ist bei einer Röntgenstrukturanalyse eine Zuordnung zwischen N und C an Hand der Bindungsabstände, der Substituenten, der Koordinationszahl und der chemischen Zusammensetzung möglich. In diesem Fall war auf Grund der Molekülgeometrie und der Elementaranalyse bezüglich der Atomzuordnung im Fünfring-heterocyclus nur der zweifach koordinierte Stickstoff N(1) (Molekül 1) bzw. N(4) (Molekül 2) identifizierbar. Für die verbleibenden vier Positionen im Fünfring kam eine Besetzung mit je zwei Stickstoff- und Kohlenstoffatomen in Frage, was zu den sechs in Fig. 1 dargestellten Konstitutionsformeln führt. Die im richtigen Strukturmodell Fig. 1(a) eingetragenen Bindungsabstände liefern keine eindeutige Entscheidungshilfe für die Atomzuordnung. So scheinen diese zunächst besser auf Struktur Fig. 1(e) zu passen als auf die richtige Struktur Fig. 1(a). Allerdings

* Die Liste der Struktur Faktoren, Tabellen der Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, der Atomkoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren der H-Atome, eine Tabelle der bei Einbezug der H-Atome zusätzlich auftretenden Bindungsabstände und -winkel sowie eine Tabelle der Diederwinkel wurden bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33730: 25 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

sind auf Grund reaktionsmechanistischer Überlegungen die Strukturen Fig. 1(d) bis (f) mit einem C-Atom im Spirozentrum äusserst unwahrscheinlich. Es war nämlich schlecht möglich, dass der Morpholinring der Ausgangssubstanz in einen Tetrahydropyranring in Fig. 1(d)–(f) umlagert. Bei Kenntnis der Molekülgeometrie lieferten auch die ¹³C-Kernresonanzspektren eine gewisse Entscheidungshilfe. An Hand dieser Spektren konnte auf das Vorhandensein eines Morpholinringes geschlossen werden, womit die Strukturen Fig. 1(d)–(f) gleichfalls auszuschließen waren. Aus den ¹³C-Kernresonanzspektren war weiterhin zu entnehmen, dass die Verbindung eine nicht aromatische C–C-Bindung mit starkem Doppelbindungsanteil und nur eine Carbonylfunktion enthalten muss. Daher schied auch noch das Modell Fig. 1(c) aus, wogegen wir aber nicht zwischen Fig. 1(a) und (b) unterscheiden konnten, da beide Kriterien für diese zutreffen. Die C–C-Bindung im Fünfring im Modell Fig. 1(a) ist nämlich 1,36 Å lang und in Fig. 1(b) enthielte der Fünfring eine C–C-Bindung mit einem Bindungsabstand von 1,42 Å. Wir haben nun unabhängig über mehrere kristallographische Kriterien bewiesen, dass die Atomzuordnung des Modells Fig. 1(a) die richtige ist. Da die Strukturanalyse ein völlig unerwartetes Ergebnis lieferte und ausserdem einige Bindungsabstände und Winkel in Fig. 1(a) ungewöhnlich sind, war es angebracht, den Nachweis für die richtige Konstitutionsformel auf mehreren unabhängigen Wegen zu erbringen und alle sechs Möglichkeiten in Betracht zu ziehen. Ein Vorteil bei der Atomzuordnung war die Tatsache, dass die asymmetrische Einheit zwei Moleküle enthält.

Im Anfangsstadium der Verfeinerung wurde die Zuordnung der strittigen Atome an Hand der isotropen

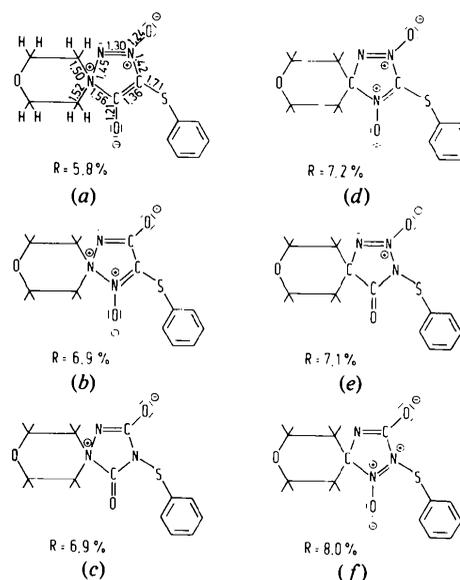


Fig. 1. Konstitutionsformeln der sechs Alternativstrukturen.

Temperaturfaktoren getroffen, nachdem in den ersten Verfeinerungszyklen diese Atome alle als C-Atome behandelt worden waren. Die beiden Atome des Fünfringes mit den deutlich niedrigsten Temperaturfaktoren konnten übereinstimmend in beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit als Stickstoffatome angenommen werden, und zwar in Positionen, die dem richtigen Strukturmodell Fig. 1(a) entsprechen. Eine weitere Entscheidung für die Atomzuordnung ergaben parallele kleinste Quadrate Verfeinerungen aller sechs Modelle, die unter exakt gleichen Randbedingungen durchgeführt wurden. Die End-*R*-Werte sind in Fig. 1 angegeben. Den eindeutig niedrigsten *R*-Wert ergab die richtige Lösung. Die Differenz zu den *R*-Werten der

falschen Strukturen weist die richtige mit nahezu 100%iger Wahrscheinlichkeit (Hamilton, 1965) als solche aus. Es sei an dieser Stelle erlaubt, darauf hinzuweisen, dass auf Grund der kristallographischen Ähnlichkeit vom chemischen Gesichtspunkt aus betrachtet falsche Molekülstrukturen hier immerhin einen relativ guten *R*-Wert von 6,9% ergeben und der Absolutwert des *R*-Wertes in Sonderfällen noch keine Gewähr für die Korrektheit einer Bestimmung der chemischen Konstitution bietet.

Ein zusätzliches Kriterium, die Atomzuordnung zu überprüfen, ist ein Vergleich der Temperaturfaktoren. In Fig. 2 ist die Mehrzahl der isotropen Temperaturfaktoren für beide Moleküle der asymmetrischen Einheit im Falle der richtigen Struktur dargestellt. Die Temperaturfaktoren im zentralen Fünfring sind etwa gleich gross und nehmen dann kontinuierlich in den äusseren Ringsystemen mit der Entfernung vom Molekülschwerpunkt zu.

Für beide Moleküle der asymmetrischen Einheit ist der Temperaturfaktorverlauf analog. In Fig. 3 sind in der gleichen Darstellung die Temperaturfaktoren für das richtige Modell und die fünf falschen im Bereich des Fünfringes aufgetragen. Hier ist der Sachverhalt nur für ein Molekül der asymmetrischen Einheit dargestellt, da, wie aus Fig. 2 ableitbar, die Verhältnisse für das zweite Molekül analog sind. Nur das richtige Modell liefert für den Fünfring eine horizontale, glatte Kurve, wogegen die falschen Strukturen extreme Fluktuationen in den Temperaturfaktoren aufweisen. Erwartungsgemäss ergibt ein falsches N-Atom an Stelle eines C-Atoms einen zu grossen, ein falsches C-Atom an Stelle eines N-Atoms einen zu kleinen Temperaturfaktor.

Ein weiteres Kriterium für die Korrektheit der Atomzuordnung kann aus Differenz-Fourier-Synthesen abgeleitet werden. Wir haben für alle sechs verfeinerten Alternativmodelle Differenz-Fourier-Synthesen gerechnet. Erwartungsgemäss wies nur die richtige Lösung eine glatte Differenzdichte auf, wogegen bei den falschen Alternativstrukturen an den inkorrekt besetzten Atomlagen deutliche Elektronendichteminima bzw. -maxima auftraten. In Fig. 4 ist der Sachverhalt an drei Beispielen illustriert. Beim Modell mit der richtigen Atomzuordnung zeigt die Restelektronendichte an allen Atomlagen weder ausgeprägte Maxima noch Minima. In den beiden falschen Strukturen Fig. 4(b) und (c) tritt erwartungsgemäss an einer fälschlich mit C besetzten N-Position ein Maximum und an der mit N falsch besetzten C-Position ein Minimum auf. Diesen in den Differenz-Fourier-Synthesen zum Ausdruck kommenden Sachverhalt zeigen analog die Fourier-Synthesen, in denen für alle sechs Alternativstrukturen die korrekten N-Positionen eine höhere Elektronendichte als die C-Positionen besitzen, unabhängig davon, ob zur Berechnung der Strukturfaktoren Atomformfaktoren von C oder N verwendet wurden.

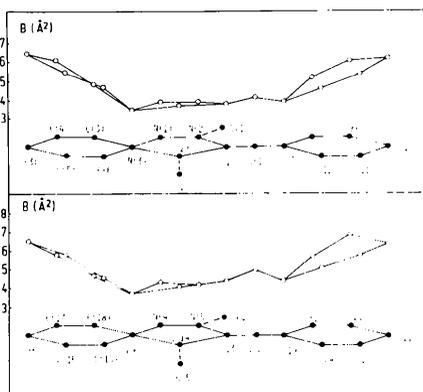


Fig. 2. Graphische Darstellung der isotropen Temperaturfaktoren für beide Moleküle der asymmetrischen Einheit, berechnet aus den anisotropen nach der Endverfeinerung [$B = (B_{11} + B_{22} + B_{33})/3$]. Temperaturfaktoren der O-Atome am Fünfring sind nicht dargestellt.

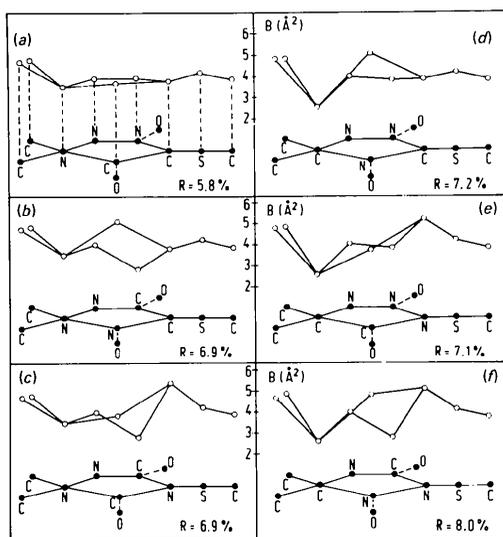


Fig. 3. Graphische Darstellung der isotropen Temperaturfaktoren im zentralen Bereich der Modellmoleküle (a)-(f). Es ist jeweils nur Molekül 1 der asymmetrischen Einheit dargestellt.

Beschreibung der Molekülstruktur

Die Röntgenstrukturanalyse ergab für (4a) das in Fig. 5 dargestellte zwitterionische Spiran des 3-Phenylthio-8-oxa-1-aza-2,5-diazonia-spiro[4.5]deca-1,3-dien-2,4-diolats mit einem quartären Stickstoff im Spirozentrum. Die Tabelle 3 enthält die Bindungsabstände und -winkel in beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit. Die formelmässige Beschreibung dieses Moleküls bereitete zunächst einige Schwierigkeiten. Im Fünfring sind die beiden Bindungen mit dem stärksten Doppelbindungsanteil zweifellos, wie es die zwitterionische Resonanzformel (a) in Fig. 5 wiedergibt, die C–C-Bindung mit einer Länge von 1,36 Å und die N(1)–N(2)-Bindung mit einer Länge von 1,30 Å. Die C(1)–N(2)-Einfachbindung besitzt mit einer Länge von 1,42 Å nur einen geringen Doppelbindungsanteil. Doch im Gegensatz zur Formelschreibweise der Grenzstruktur Fig. 5(a) ist die exocyclische C–O-Bindung mit ihrem Bindungsabstand von nur 1,21 Å sehr nahe

einer C=O-Doppelbindung. Die gleichfalls zwitterionische Grenzformel Fig. 5(b) kann das Ausmass der Verkürzung der C–O-Bindung nicht erklären. Sie interpretiert nur den geringen Einfachbindungsanteil der N(1)–N(2) und der C–C-Bindung sowie den gleichfalls kleinen Doppelbindungsanteil der C(1)–N(2)-Bindung. Für die Verkürzung der C–O-Bindung käme noch die Grenzformel Fig. 5(c) in Frage.

Tabelle 3. Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) zwischen den Nichtwasserstoffatomen

Standardabweichungen sind in Einheiten der letzten Stelle.

Molekül 1		Molekül 2	
S(1)–C(1)	1,726 (3)	S(2)–C(13)	1,695 (5)
S(1)–C(7)	1,781 (4)	S(2)–C(19)	1,786 (3)
O(1)–N(2)	1,239 (4)	O(4)–N(5)	1,241 (5)
O(2)–C(2)	1,198 (5)	O(5)–C(14)	1,226 (5)
O(3)–C(4)	1,411 (6)	O(6)–C(17)	1,421 (6)
O(3)–C(5)	1,399 (7)	O(6)–C(16)	1,429 (6)
N(1)–N(2)	1,311 (4)	N(4)–N(5)	1,288 (5)
N(1)–N(3)	1,449 (4)	N(4)–N(6)	1,448 (4)
N(2)–C(1)	1,406 (4)	N(5)–C(13)	1,430 (5)
N(3)–C(2)	1,569 (4)	N(6)–C(14)	1,550 (5)
N(3)–C(3)	1,486 (6)	N(6)–C(18)	1,519 (4)
N(3)–C(6)	1,526 (5)	N(6)–C(15)	1,508 (5)
C(1)–C(2)	1,363 (6)	C(13)–C(14)	1,362 (6)
C(3)–C(4)	1,519 (5)	C(18)–C(17)	1,493 (7)
C(5)–C(6)	1,505 (6)	C(16)–C(15)	1,503 (8)
C(7)–C(8)	1,399 (6)	C(19)–C(20)	1,378 (7)
C(7)–C(12)	1,379 (5)	C(19)–C(24)	1,365 (6)
C(8)–C(9)	1,360 (7)	C(20)–C(21)	1,385 (6)
C(9)–C(10)	1,386 (6)	C(21)–C(22)	1,353 (8)
C(10)–C(11)	1,381 (7)	C(22)–C(23)	1,383 (8)
C(11)–C(12)	1,370 (7)	C(23)–C(24)	1,395 (5)
C(1)–S(1)–C(7)	104,5 (2)	C(13)–S(2)–C(19)	104,3 (2)
C(4)–O(3)–C(5)	109,9 (4)	C(17)–O(6)–C(16)	108,3 (4)
N(2)–N(1)–N(3)	103,8 (2)	N(5)–N(4)–N(6)	104,1 (3)
O(1)–N(2)–N(1)	119,3 (3)	O(4)–N(5)–N(4)	120,5 (3)
O(1)–N(2)–C(1)	123,9 (3)	O(4)–N(5)–C(13)	122,2 (3)
N(1)–N(2)–C(1)	116,8 (3)	N(4)–N(5)–C(13)	117,3 (3)
N(1)–N(3)–C(2)	107,6 (2)	N(4)–N(6)–C(14)	107,5 (3)
N(1)–N(3)–C(3)	110,0 (3)	N(4)–N(6)–C(18)	109,1 (2)
N(1)–N(3)–C(6)	108,8 (3)	N(4)–N(6)–C(15)	110,1 (3)
C(2)–N(3)–C(3)	112,0 (3)	C(14)–N(6)–C(18)	110,3 (3)
C(2)–N(3)–C(6)	109,0 (3)	C(14)–N(6)–C(15)	110,2 (2)
C(3)–N(3)–C(6)	109,3 (3)	C(18)–N(6)–C(15)	109,6 (3)
S(1)–C(1)–N(2)	122,0 (3)	S(2)–C(13)–N(5)	122,5 (3)
S(1)–C(1)–C(2)	129,3 (2)	S(2)–C(13)–C(14)	130,6 (3)
N(2)–C(1)–C(2)	108,6 (3)	N(5)–C(13)–C(14)	106,8 (3)
O(2)–C(2)–N(3)	118,7 (3)	O(5)–C(14)–N(6)	117,5 (4)
O(2)–C(2)–C(1)	138,4 (3)	O(5)–C(14)–C(13)	138,3 (4)
N(3)–C(2)–C(1)	102,9 (3)	N(6)–C(14)–C(13)	104,2 (3)
N(3)–C(3)–C(4)	110,2 (4)	N(6)–C(18)–C(17)	109,4 (3)
O(3)–C(4)–C(3)	111,7 (4)	O(6)–C(17)–C(18)	110,3 (3)
O(3)–C(5)–C(6)	111,1 (4)	O(6)–C(16)–C(15)	110,9 (4)
N(3)–C(6)–C(5)	109,1 (3)	N(6)–C(15)–C(16)	109,8 (3)
S(1)–C(7)–C(8)	116,1 (3)	S(2)–C(19)–C(20)	115,8 (3)
S(1)–C(7)–C(12)	124,4 (3)	S(2)–C(19)–C(24)	123,8 (3)
C(8)–C(7)–C(12)	119,5 (4)	C(20)–C(19)–C(24)	120,4 (3)
C(7)–C(8)–C(9)	119,9 (4)	C(19)–C(20)–C(21)	119,4 (5)
C(8)–C(9)–C(10)	120,7 (4)	C(20)–C(21)–C(22)	120,6 (5)
C(9)–C(10)–C(11)	119,4 (5)	C(21)–C(22)–C(23)	120,5 (4)
C(10)–C(11)–C(12)	120,5 (4)	C(22)–C(23)–C(24)	119,1 (4)
C(7)–C(12)–C(11)	120,1 (4)	C(19)–C(24)–C(23)	120,0 (4)

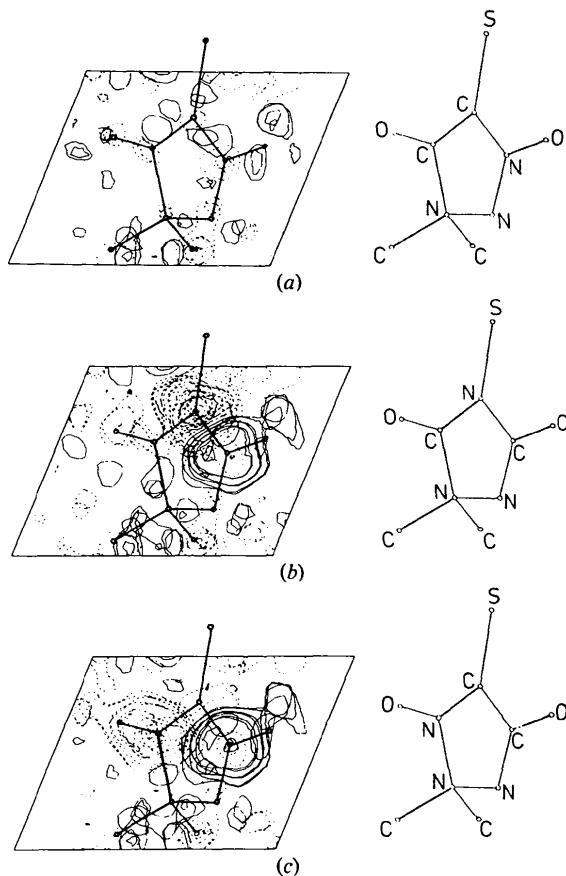


Fig. 4. Differenz-Fourier-Synthesen von Modell (a)–(c) im Bereich der Atomlagen eines Fünfrings. Schnitte durch die Atomlagen parallel (001) sind übereinander gelegt. Positive Elektronendichten werden mit durchgezogenen und negative mit unterbrochenen Linien dargestellt. Schichtlinien beginnend mit 0,1 e Å⁻³ im Abstand von 0,1 e Å⁻³.

Die C–S-Bindung zum Fünfring ist mit einer Länge von 1,71 Å deutlich kürzer als die 1,78 Å lange benachbarte S–C-Bindung, woraus eine Beteiligung von Fig. 5(c) am Grundzustand gefolgert werden kann. Aber auch die Berücksichtigung von Resonanzformel Fig. 5(c) kann die C=O-Bindungslänge nicht erklären, da ihr Anteil relativ gering sein muss. Würde nämlich diese Grenzformel einen grossen Beitrag liefern, dann sollte die C–C-Bindung länger sein und die partielle C–S-Doppelbindung noch kürzer. Den Schlüssel für eine befriedigende Interpretation der Bindungsverhältnisse liefert eine Betrachtung der vom Spirozentrum N(3) ausgehenden N–C-Bindungslängen und der exocyclischen Winkel an der C=O-Gruppe. Die N–C-Bindungen im Morpholinring haben im Mittel einen Bindungsabstand von 1,51 Å, der nahe bei dem Wert liegt, den Birnbaum (1967) für quartäre Ammoniumverbindungen angibt (1,50 Å). Im Gegensatz zu diesen normalen Bindungslängen ist die N(3)–C(2)-Bindung im Fünfring beträchtlich länger (ca 0,05 Å), obwohl ihr Erwartungswert um ca 0,01–0,02 Å kleiner sein sollte als die Vergleichswerte, da das an dieser Bindung beteiligte C-Atom sp^2 -hybridisiert ist. In engem Zusammenhang mit der Verlängerung dieser N–C-Bindung steht die Ungleichheit der Aussenwinkel an der C=O-Gruppe. Der dem Morpholinrest zugewandte Winkel ist um ca 20° kleiner als der dem Thiophenylrest zugewandte. Die Verlängerung der N(3)–C(2)-Bindung deutet auf eine Ringöffnungstendenz, wobei sich der C(1)–C(2)–O(2)-Winkel in Richtung auf 180° vergrössert. Man kann hieraus schliessen, dass es sich beim Fünfring um eine Zwischenstufe einer cyclischen Struktur, repräsentiert durch die Formeln Fig. 5(a)–(c), und einer offenkettigen Struktur, repräsentiert durch die Formel Fig. 5(d), handelt. In Fig. 5(d) stehen sich eine Aminogruppe und

eine Ketengruppe direkt gegenüber. Der basische Aminostickstoff addiert nucleophil an den Carbonylkohlenstoff des Ketens, aber aus sterischen Gründen bleibt diese Reaktion kurz vor Erreichen des Endzustandes 'stehen'. Ein weiteres Fortschreiten der Reaktion würde die N(3)–C(2)-Bindung verkürzen, aber synchron müsste sich der N(3)–C(2)–O(2)-Winkel vergrössern und der C(1)–C(2)–O(2)-Winkel verkleinern. Eine Verkleinerung des zuletzt genannten Winkels ist aber wegen der innermolekularen Wechselwirkung der Carbonylgruppe mit dem Thiophenylrest in Nachbarstellung sterisch gehindert. Die starke innermolekulare Wechselwirkung zwischen dem Carbonylsauerstoff und dem Schwefel des Thiophenylrestes lässt sich unschwer auch an der deutlichen Vergrösserung des S(1)–C(1)–C(2)-Winkels auf 129,9° gegenüber dem S(1)–C(1)–N(2)-Winkel von 122,2° ablesen. Sogenannte eingefrorene Übergangszustände bei nucleophilen Substitutionen sind bereits an anderer Stelle (Bürgi, 1973; Bürgi, Dunitz & Shefter, 1974) beschrieben worden. Hier liegt ein solcher Zustand im Endstadium einer nucleophilen Addition vor. In diesem Zusammenhang sei bemerkt, dass auch bei Sydnonen eine analoge Bindungswinkeldifferenz an der exocyclischen C=O-Bindung gefunden wurde (Bärnighausen, Jellinek, Munnik & Vos, 1963; Thiessen & Hope, 1967). Die dort auftretende Bindungswinkeldifferenz wurde gleichfalls mit dem Vorliegen einer offenen 'Ketenresonanzformel' interpretiert (Thiessen & Hope, 1967).

Auf Grund der in den Resonanzformeln zum Ausdruck gebrachten Bindungsverhältnisse ist der heterocyclische Fünfring einschliesslich der ihn substituierenden Sauerstoffatome und des Schwefelatoms eben. Die in Frage kommenden Diederwinkel weichen, wenn man beide Moleküle in der asymmetrischen Einheit betrachtet, maximal um 5° von den Idealwerten ab. Ein Vergleich entsprechender Werte in beiden Molekülen charakterisiert diese Abweichungen als packungsbedingt, da grössere Abweichungen in einem Molekül kleineren im anderen gegenüberstehen. Der S–Phenylrest und das an ihn gebundene C-Atom des Fünfrings sind näherungsweise koplanar, wobei diese Ebene etwa senkrecht zur Fünfringebene steht. Auch hier gibt es packungsbedingt Unterschiede zwischen den beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit. So weicht der C(7)–S(1)–C(1)–N(2)-Diederwinkel nur um 3° von 90° ab, wogegen der analoge Winkel im zweiten Molekül eine Abweichung von 8° zeigt. Der C(1)–S(1)–C(7)–C(12)-Diederwinkel differiert um 7° von 0°, der analoge Winkel im anderen Molekül dagegen um 14°. Bezüglich des sesselförmigen Morpholinringes besetzt der zweifach koordinierte Stickstoff des Fünfringes eine axiale und das dreifach koordinierte Atom C(2) eine äquatoriale Position. Die Morpholinringe enthalten in beiden Molekülen eine Pseudospiegelebene. Die dieser Pseudo-

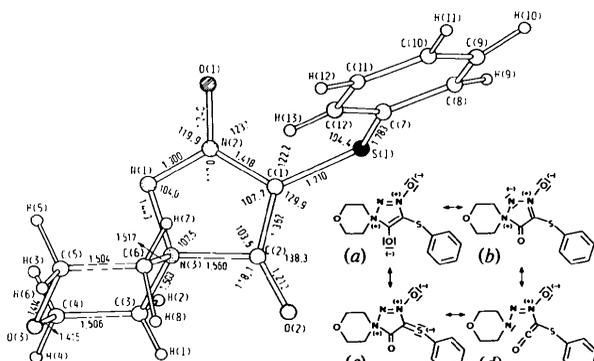


Fig. 5. Molekülstruktur von 3-Phenylthio-8-oxa-1-aza-2,5-diazonia-spiro[4.5]deca-1,3-dien-2,4-diolat (4a) und Grenzformeln zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse. Die angegebenen Abstände (Å) und Winkel (°) sind zwischen den beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit gemittelte Werte. Es ist die Atombezeichnung von Molekül 1 angegeben; die Atomnamen von Molekül 2 können aus Tabelle 3 entnommen werden.

symmetrie entsprechenden Diederwinkel zeigen einen Unterschied von maximal 3° . Die über diese Symmetrie gemittelten Werte in jedem Molekül differieren zwischen den beiden Molekülen nur um maximal $2,5^\circ$, so dass ein grösserer Einfluss der Kristallpackung auf die Konformation des Morpholinringes auszuschliessen ist. Die über die lokale Spiegelsymmetrie und beide Moleküle gemittelten Diederwinkel betragen: $C(3)-N(3)-C(6)-C(5) = -53^\circ$, $N(3)-C(6)-C(5)-O(3) = 59^\circ$ und $C(6)-C(5)-O(3)-C(4) = -64^\circ$. Die axiale Substitution von N(1) an N(3) drückt sich in einer Verkleinerung des Betrages des erstgenannten Diederwinkels aus. Hierdurch werden die 1,3-diaxialen Wechselwirkungen zwischen N(1) und den axialen H-Atomen an C(4) und C(5) vermindert. Im Morpholinring befinden sich die grössten Bindungswinkel mit 111° an den dem O-Atom benachbarten C-Atomen, die anderen Winkel liegen nahe beim Tetraederwinkel im Bereich von $109,1-109,6^\circ$, wenn man über die lokale Symmetrie und zwischen beiden Molekülen mittelt. Einen weiteren Einfluss der Kristallpackung auf die Molekülkonformation stellt man fest, wenn man beide Moleküle daraufhin untersucht, inwieweit eine Spiegelsymmetrie bezüglich des gesamten Spiransystems, bestehend aus Morpholin- und heterocyclischem Fünfring, erfüllt ist. Im Molekül 2 ist diese Symmetrie relativ gut erfüllt, wogegen im Molekül 1 der Morpholinring gegenüber dem heterocyclischen Fünfring etwa um eine Achse durch N(3) in der Fünfringebene senkrecht zur Winkelhalbierenden N(1)-N(3)-C(2) verdrillt ist. Die gegenseitige Verdrillung dieser beiden Ringe in Molekül 1 kann durch folgende Dieder-

winkel beschrieben werden: $C(3)-N(3)-C(2)-C(1) = 126,2^\circ$ gegenüber $C(6)-N(3)-C(2)-C(1) = -112,7^\circ$, $C(3)-N(3)-N(1)-N(2) = -126,5^\circ$ gegenüber $C(6)-N(3)-N(1)-N(2) = 113,8^\circ$ und $C(3)-N(3)-C(2)-O(2) = -54,7^\circ$ gegenüber $C(6)-N(3)-C(2)-O(2) = 66,4^\circ$. Diese Verdrillung hat auch zur Folge, dass die Abweichungen von der besten Ebene durch den Fünfring in Molekül 1 etwas grösser sind als in Molekül 2. Die beschriebene Deformation in Molekül 1 macht sich ausserdem in einer Verkleinerung der Winkel $C(6)-N(3)-N(1)$ und $C(6)-N(3)-C(2)$ gegenüber einer Vergrößerung der Winkel $C(3)-N(3)-N(1)$ und $C(3)-N(3)-C(2)$ bemerkbar. Auf Grund der angeführten Unterschiede in der Konformation der Moleküle kann man annehmen, dass auch grössere Abweichungen in den Bindungsabständen und -winkeln zwischen den beiden Molekülen real sind und auf die Molekülpackung zurückgeführt werden können. Es treten Differenzen in den Bindungslängen bis zu $0,03 \text{ \AA}$ und bei den Winkeln bis zu 2° auf.

Kristallstruktur

Fig. 6 enthält eine stereoskopische Darstellung (Steigemann, 1968) der Packung der Moleküle in der Kristallstruktur. Die Moleküle ordnen sich zu 'brettförmigen' Stapeln in *c*-Richtung, welche über die Gittertranslation in *a*-Richtung eine Art Schichtstruktur mit Schichten parallel (010) bilden. Jeder Stapel und jede Schicht werden jeweils nur von einer Sorte der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit aufgebaut. Es

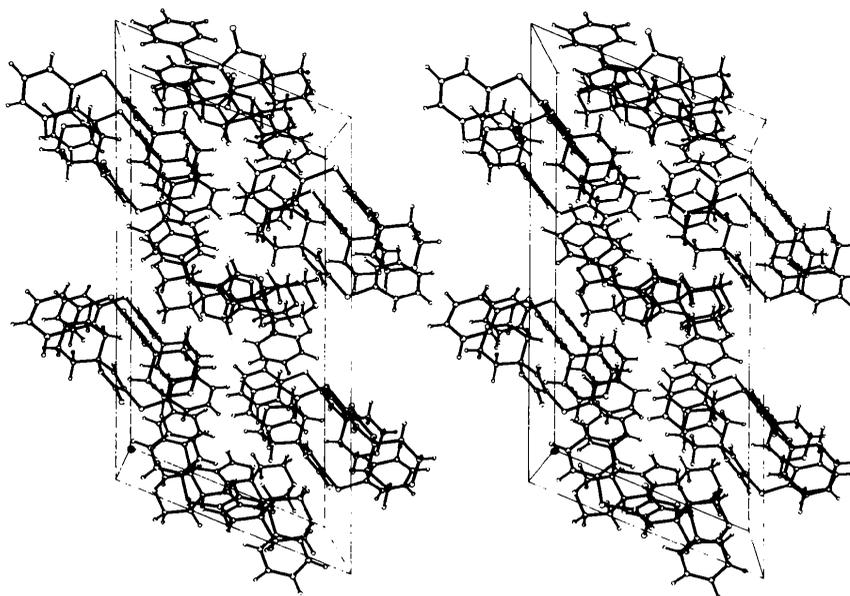


Fig. 6. Kristallpackung in einer stereoskopischen Darstellung. Der Ursprung der Elementarzelle ist durch einen Punkt gekennzeichnet. Die positive *a*-Achse geht nach rechts, die *b*-Achse in der Bildebene nach oben, die *c*-Achse weist auf den Betrachter hin.

folgen in **b**-Richtung alternierend Schichten aus Molekül 1 und 2 aufeinander, wobei von Schicht zu Schicht die Stapel 'auf Lücke' stehen. Jeder Stapel ist von jeweils sechs Nachbarstapeln umgeben. Innerhalb der Stapel werden die Moleküle 1 über Symmetriezentren und die Moleküle 2 über Schraubenachsen ineinander übergeführt. In den aus Molekül 1 gebildeten Stapeln sind jeweils zwei benachbarte Moleküle paarweise so angeordnet, dass der Morpholinring und der Phenylring überlappend parallel stehen. Fig. 7 zeigt eine Projektion eines solchen Molekülpaars auf die Ebene der Phenylringe. Die besten Ebenen durch die sich überlappenden Ringsysteme bilden einen Winkel von nur 4° mit einem Abstand von *ca* 3,9 Å. In der Kristallstruktur treten drei kurze zwischenmolekulare O...H-Kontaktabstände auf: $O(4)\cdots H(6)(-x+2, -y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}) = 2,31(4)$ Å, $O(1)\cdots H(2)(-x+1, -y, -z+2) = 2,34(3)$ Å und $O(5)\cdots H(5)(-x+2, -y+\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}) = 2,47(4)$ Å. Diese drei engen Kontakte zu Wasserstoffatomen des Morpholinringes in Molekül 1 sind offenbar die Ursache für die beschriebene Torsion dieses Ringes gegenüber dem Fünfring. Ausserdem finden sich in der Kristallstruktur noch ein relativ kurzer S...H-Kontakt: $S(1)\cdots H(21)(x-1, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{3}{2}) = 2,79(5)$ Å und zwei C...H-Kontakte: $C(19)\cdots H(16)(-x+2, -y+\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}) = 2,71(4)$ Å und $C(9)\cdots H(17)(x-1, y, z) = 2,72(5)$ Å, wobei H(16) und H(17) die zu H(5) und H(6) analogen H-Atome in Molekül 2 sind. Alle übrigen Kontaktabstände sind unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen nicht kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien.

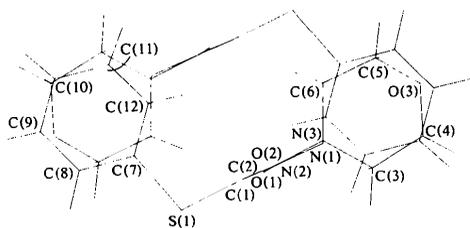


Fig. 7. Überlappung von Morpholin- und Phenylrest in einem Molekülpaar der aus Molekül 1 gebildeten Stapel. Projektion auf die Ebene des Phenylringes.

Aus der stereoskopischen Darstellung (Fig. 6) der Kristallstruktur ist unschwer zu erkennen, dass der Ersatz des Sauerstoffatoms im Morpholinring durch eine CH_2 -Gruppe nicht die Geometrie der Stapel und auch nicht die Abstände der Schichten ändert, sondern nur den Abstand der Stapel in **a**-Richtung vergrößert. Hieraus wird die Isomorphie von (4a) und (4b) verständlich und gleichfalls auch die Vergrößerung der *a*-Gitterkonstante beim Übergang von (4a) nach (4b).

Wir danken Herrn Dr. J. Sonnenbichler und Fräulein G. Schild für die Aufnahme der ^{13}C -Kernresonanzspektren und ihre Hilfe bei der Interpretation.

Literatur

- BÄRNIGHAUSEN, H., JELLINEK, F., MUNNIK, J. & VOS, A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 471–475.
 BIRNBAUM, G. I. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 526–535.
 BÜRGI, H. B. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 2321–2325.
 BÜRGI, H. B., DUNITZ, J. D. & SHEFTER, E. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1517–1527.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 GIEREN, A. & DEDERER, B. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3296–3303.
 GOTTHARDT, H., REITER, F., GIEREN, A. & LAMM, V. (1978). *Tetrahedron Lett.* S. 2331–2334.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
 HOPPE, W. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 67–76.
 HOPPE, W., GASSMANN, J. & ZECHMEISTER, K. (1970). *Crystallographic Computing*, Herausgeber F. R. AHMED, S. 26. Copenhagen: Munksgaard.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Bd. III, Tabelle 3.3.1A. Birmingham: Kynoch Press.
 KRAUCH, C. H., KUHL, J. & PIEK, H.-J. (1966). *Tetrahedron Lett.* S. 4043–4048.
 STEIGEMANN, W. (1968). Diplomarbeit, TU München.
 STEWART, J. M. (1967). The XRAY 67 system. Tech. Rep. TR-67-58. 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.
 THIESSEN, W. E. & HOPE, H. (1967). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5977–5978.
 ZECHMEISTER, K. (1969). Dissertation, S. 50. TU München.