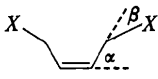


Table 3. Comparison of average structural parameters for C_8F_8 with those of related compounds



	$X = H^{(a)}$	$X = F$	$X = CH_3^{(b)}$
$C=C-C$ ($^\circ$)	126.1	126.7	122.2
$C=C-X$ ($^\circ$)	117.6	119.1	123.0
$C-C-X$ ($^\circ$)	116.3	114.0	114.8
$(C=C-X)-(C-C-X)$ ($^\circ$)	1.3	5.1	8.4
$C=C$ (Å)	1.340	1.322	1.326
$C-C$ (Å)	1.475	1.447	1.483
$C-X$ (Å)	1.100	1.346	1.513
$X_i \cdots X_j$ across $C=C$ (Å)	—	2.63	2.97
$X_i \cdots X_j$ across $C-C$ (Å)	—	2.76	3.10
α ($^\circ$)	43.1	41.4	50.9
β ($^\circ$)	—	1.9	0.7–2.5
Torsion; $C=C-C=C$ ($^\circ$)	—	55.8	68.3

Notes: (a) Trætteberg (1966). (b) Calculated from atomic coordinates given by Bordner, Parker & Stanford (1972).

flattened interpretation to be incorrect. The eight-membered ring of $C_8(CH_3)_8$ is, in fact, more puckered than either C_8F_8 or C_8H_8 with α averaging 50.9° . This is as expected, the increased puckering placing the $-CH_3$ groups which are vicinal across a $C-C$ single bond at a greater distance from one another to relieve the steric hindrance of the bulkier groups.

An interesting structural feature of C_8F_8 is that all of the F atoms tilt slightly outward from the tub defined by the carbon ring. The amount of tilt is described by the angle β (see Table 3). In C_8F_8 , β averages about 1.9° which corresponds to a distance of about 0.05 \AA

between each F and the plane formed by the two $C-C$ bonds involving the C to which the F is attached. The methyl groups of $C_8(CH_3)_8$ exhibit a similar outward tilt with β varying from 0.7 to 2.5° .

This work was supported by The Robert A. Welch Foundation (Grant No. F-233). We are also indebted to the National Science Foundation for the purchase of the Syntex P2₁ diffractometer (Grant No. GP-37028), and to Professor David M. Lemal for supplying the sample used in this work.

References

- BORDNER, J., PARKER, R. G. & STANFORD, R. H. JR (1972). *Acta Cryst.* B28, 1069–1075.
- HENSLEE, W. H. & DAVIS, R. E. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1511–1519.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, Table 2.2A. Birmingham: Kynoch Press.
- LEMAL, D. M., BUZBY, J. M., BAREFOOT, A. C., GRAYSTON, M. W. & LANGNIS, E. D. (1981). *J. Org. Chem.* In the press.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., DECLERCQ, J. P. & GERMAIN, G. (1974). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data.* Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- RILEY, P. E. & DAVIS, R. E. (1976). *Acta Cryst.* B32, 381–386.
- TRÆTTEBERG, M. (1966). *Acta Chem. Scand.* 20, 1724–1726.
- ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst.* A24, 212–216.

Acta Cryst. (1982). B38, 680–682

5-Methylthio-6-oxo-6H-1,2-oxazin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester. Ein ungewöhnliches Reaktionsprodukt eines Sydnon mit Acetylendicarbonester

VON HANS GOTTHARDT, OTMAR M. HUSS UND C. MICHAEL WEISSHUHN

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Universität/Gesamthochschule Wuppertal, Gausstrasse 20, D-5600 Wuppertal 1, Bundesrepublik Deutschland

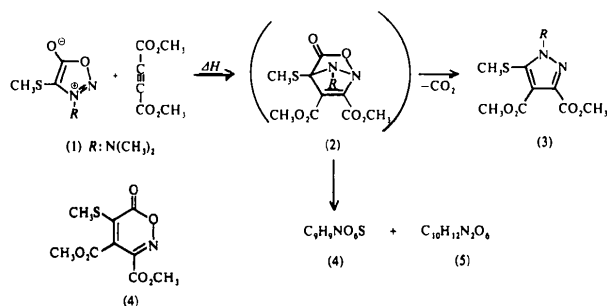
(Eingegangen am 22. Mai 1981; angenommen am 12. August 1981)

Abstract. $C_9H_9NO_6S$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 14.933$ (3), $b = 9.265$ (2), $c = 8.425$ (1) Å, $\beta = 92.03$ (1) $^\circ$, $U = 1164.9 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_m = 1.42$, $D_x = 1.478 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$. The structure was solved by direct methods. Anisotropic refinement yielded a conventional R value of 0.036 based on 2122

reflections with $I \geq 2\sigma(I)$ (ω - 2θ scan technique). There are no unusual bond distances or angles.

Einleitung. Als cyclisches Azomethin-imin reagiert das 3-Dimethylamino-4-methylthiosydnon (I) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester bei 353–433 K über das

nicht-isolierbare Primäraddukt vom Typ (2) unter Kohlendioxid-Abspaltung zu dem Pyrazoldicarbonsäure-diester (3).



Überraschend wird neben einem nur bei hoher Reaktionstemperatur noch auftretenden Produkt (5) auch die Verbindung (4) gebildet, die sich formal durch Verlust der Elemente C₂H₆N₂ aus dem Primäraddukt (2) ableitete (Gotthardt & Reiter, 1981). Da weder spektroskopische Daten noch hydrolytische Abbauversuche eine eindeutige Konstitutionszuordnung erlaubten, entwickelten wir die Struktur (4) über eine Einkristallröntgenstrukturanalyse als 5-Methylthio-6-oxo-6H-1,2-oxazin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester. Entstand das Pyrazol-Derivat (3) auf dem üblichen Weg aus dem nicht-isolierbaren (2) durch anschließende Retro-Diels-Alder-Reaktion unter CO₂-Abspaltung, so beinhaltet die in der Sydnon-Reihe ungewöhnliche (4)-Bildung offensichtlich eine zur CO₂-Eliminierung konkurrierende cheletrope Abspaltung eines Dimethylaminonitrens aus dem [3 + 2]-Cycloaddukt (2).

Durch Umkristallisieren der Titelverbindung (4) aus Methanol erhielten wir hellgelbe, nadelförmige Kristalle der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die systematischen Auslöschungen ($0k0$ mit $k = 2n + 1$, $h0l$ mit $l = 2n + 1$) bestimmten wir mit Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen (Cu $K\alpha$ -Strahlung), und die Gitterkonstanten und Kristalldaten wurden aus 74 hochindizierten Reflexen ermittelt. Unter Verwendung von Mo $K\alpha$ -Strahlung wurden 2967 unabhängige Reflexe ($2^\circ < 2\theta \leq 50^\circ$) auf einem CAD-4-Diffraktometer (Drei-Wert-Messung) nach dem ω - 2θ -Verfahren bei Raumtemperatur gemessen, wobei nach Datenreduktion – auf ein Absorptionskorrektur wurde verzichtet – 2122 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ für die Strukturbestimmung verblieben. Die Struktur wurde mit direkten Methoden unter Verwendung des Computerprogramms *SHELX* (Sheldrick, 1976) gelöst. Die Verfeinerung der Strukturparameter erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Minimalisierung der Funktionen $w\Delta^2$, wobei $\Delta = |F_o| - |F_c|$ und $w = k/[\sigma^2(|F_o|) + 0,0015|F_o|^2]$ entspricht.

Die neutralen Atomformfaktoren der Nichtwasser-

stoffatome übernehmen wir von Cromer & Waber (1965), jene der Wasserstoffatome von Stewart, Davidson & Simpson (1965). Die Verfeinerung konvergierte mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome – die Wasserstoffatome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren einbezogen – bei $R = 0,036$ und $R_w = 0,044$. Die abschliessende

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^4$) der Nichtwasserstoffatome von (4)

Die Standardabweichungen in Klammern sind in Einheiten der letzten Dezimalstelle angegeben. $U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_j$.

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$ (Å ²)
N	2793 (1)	5036 (1)	5280 (2)	438 (8)
O(1)	1926 (1)	5373 (1)	4723 (1)	486 (7)
O(2)	674 (1)	4849 (1)	3411 (2)	656 (10)
O(3)	2741 (1)	512 (1)	6619 (1)	604 (10)
O(4)	2705 (1)	221 (1)	3988 (1)	501 (8)
O(5)	4302 (1)	2254 (2)	5462 (2)	760 (12)
O(6)	4335 (1)	4389 (2)	6675 (2)	602 (8)
S	799 (1)	1515 (1)	3656 (1)	482 (3)
C(1)	1331 (1)	4374 (2)	4085 (2)	435 (9)
C(2)	1553 (1)	2840 (1)	4325 (2)	367 (7)
C(3)	2383 (1)	2513 (2)	4942 (2)	329 (7)
C(4)	2989 (1)	3677 (2)	5362 (2)	366 (7)
C(5)	-273 (1)	2189 (2)	4251 (3)	661 (14)
C(6)	2640 (1)	968 (2)	5300 (2)	365 (7)
C(7)	2909 (2)	-1307 (2)	4157 (3)	741 (19)
C(8)	3948 (1)	3348 (2)	5861 (2)	445 (8)
C(9)	5261 (1)	4139 (3)	7205 (3)	723 (16)

Tabelle 2. Bindungslängen (Å) zwischen den Nichtwasserstoffatomen von (4)

Die Standardabweichungen in Klammern sind in Einheiten der letzten Dezimalstelle angegeben.

C(1)–C(2)	1,471 (2)	N–O(1)	1,397 (2)
C(1)–O(2)	1,200 (2)	S–C(5)	1,805 (2)
C(1)–O(1)	1,379 (2)	C(6)–O(3)	1,193 (2)
C(2)–C(3)	1,361 (2)	C(6)–O(4)	1,311 (2)
C(2)–S	1,746 (1)	C(7)–O(4)	1,454 (2)
C(3)–C(4)	1,445 (2)	C(8)–O(5)	1,197 (2)
C(3)–C(6)	1,510 (2)	C(8)–O(6)	1,306 (2)
C(4)–C(8)	1,508 (2)	C(9)–O(6)	1,456 (2)
C(4)–N	1,294 (2)		

Tabelle 3. Bindungswinkel (°) der Nichtwasserstoffatome von (4)

Die Standardabweichungen in Klammern sind in Einheiten der letzten Dezimalstelle angegeben.

S–C(2)–C(1)	119,7 (1)	C(2)–S–C(5)	103,6 (1)
S–C(2)–C(3)	122,3 (1)	O(1)–C(1)–C(2)	117,1 (1)
C(2)–C(1)–O(2)	126,6 (1)	C(1)–C(2)–C(3)	117,7 (1)
O(1)–C(1)–O(2)	116,3 (1)	C(2)–C(3)–C(4)	118,8 (1)
C(6)–C(3)–C(2)	120,7 (1)	N–C(4)–C(3)	125,1 (1)
C(6)–C(3)–C(4)	120,4 (1)	O(1)–N–C(4)	116,2 (1)
C(8)–C(4)–C(3)	119,9 (1)	N–O(1)–C(1)	123,9 (1)
C(8)–C(4)–N	115,0 (1)		

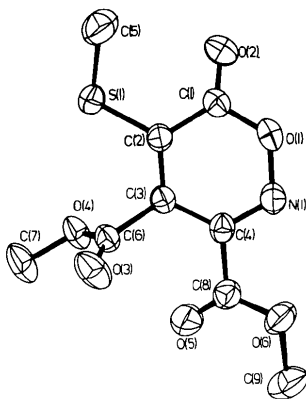


Fig. 1. ORTEP-Darstellung (Johnson, 1965) der Molekülstruktur von (4) mit Numerierungsschema. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

Differenz-Fourier-Analyse enthielt keine Peaks grösser als $0,34 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

Diskussion. In Tabelle 1 sind die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome von (4) zusammengestellt. Die Bindungslängen und Bindungswinkel bieten die Tabellen 2 und 3, während das Numerierungsschema aus

Fig. 1 ersichtlich ist.*

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Dr C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, danken wir für die Benutzung des Diffraktometers und der Rechenprogramme, und Herrn Dr D. J. Brauer, Universität/Gesamthochschule Wuppertal, gilt unser Dank für die Einweisung in die Methode.

* Die Liste der Strukturparameter und die Tabelle der thermischen Parameter wurden bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36355: 14 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.
 GOTTHARDT, H. & REITER, F. (1981). *Chem. Ber.* **114**, 2450–2464.
 JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 SHELDRIK, G. M. (1976). SHELX. Programm für die Bestimmung und Verfeinerung von Kristallstrukturen. Univ. Cambridge, England.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1982). B38, 682–685

The Structure of Azobenzene *N*-(Benzothiazol-2-yl)-imide [3-(2-Benzothiazolyl)-1,2-diphenyltriazenium Hydroxide, Inner Salt]

BY KEVIN T. POTTS, ARTHUR J. ELLIOTT AND GEORGE R. TITUS

Department of Chemistry, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York 12181, USA

DAVID AL-HILAL AND PETER F. LINDLEY*

Department of Crystallography, Birkbeck College, Malet Street, London WC1E 7HX, England

AND GERHARD V. BOYD AND TIM NORRIS

Department of Chemistry, Chelsea College, Manresa Road, London SW3 6LX, England

(Received 10 June 1981; accepted 3 August 1981)

Abstract. C₁₉H₁₄N₄S, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 11.699(1)$, $b = 8.170(1)$, $c = 10.388(1)$ Å, $\alpha = 106.13(1)$, $\beta = 108.16(1)$, $\gamma = 106.76(1)^\circ$, $Z = 2$, $D_c = 1.33 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Cu K}\alpha) = 0.174 \text{ mm}^{-1}$. The structure was solved by the heavy-atom method using diffractometer data and refined by a full-matrix least-squares method

to $R = 0.044$ for 1817 significant reflections. The compound formed by the addition reaction of benzyne to dehydrodithizone [(2,3-diphenyl-1,2,3,4-tetraazolan-5-yl)osulphide] is dipolar.

Introduction. Dehydrodithizone (I) undergoes addition reactions with many types of olefins and acetylenes (Rajagopalan & Penev, 1971). In the case of the

* To whom correspondence should be addressed.