

- SMITH, G. & KENNARD, C. H. L. (1979). *J. Agric. Food Chem.* **27**, 779–786.
- SMITH, G., KENNARD, C. H. L. & WHITE, A. H. (1976a). *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, pp. 791–792.
- SMITH, G., KENNARD, C. H. L. & WHITE, A. H. (1976b). *Aust. J. Chem.* **29**, 2727–2730.
- SMITH, G., KENNARD, C. H. L. & WHITE, A. H. (1977). *Cryst. Struct. Commun.* **6**, 45–52.
- SMITH, G., KENNARD, C. H. L. & WHITE, A. H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2885–2887.
- SMITH, G., KENNARD, C. H. L. & WHITE, A. H. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 275–277.
- SMITH, G., KENNARD, C. H. L., WHITE, A. H. & HODGSON, P. G. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2922–2924.
- SMITH, G., KENNARD, C. H. L., WHITE, A. H. & HODGSON, P. G. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 992–994.
- SMITH, G., WHITNALL, J. & KENNARD, C. H. L. (1976). *Cryst. Struct. Commun.* **5**, 749–752.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- SYNERHOLM, M. E. & ZIMMERMAN, P. W. (1945). *Contrib. Boyce Thompson Inst.* **14**, 91–103.
- THORP, J. M. (1962). *Lancet*, **1**, 1323–1326.
- WÄGNER, A. & MALMROS, G. (1979a). *Acta Cryst.* **B35**, 2220–2222.
- WÄGNER, A. & MALMROS, G. (1979b). *Acta Cryst.* **B35**, 2222–2225.
- WITIAK, D. T., CHUN-LUN HO, T., HACKNEY, R. E. & CONNOR, W. E. (1968). *J. Med. Chem.* **11**, 1086–1089.
- ZEELLEN, F. J. (1976). *Quantitative Structure–Activity Relationships*, edited by M. TICHÝ, pp. 161–164. Basel: Springer.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 875–880

Die Strukturen von 1,3-Dimethyl-3',4'-diphenylimidazolidin-2-spiro-2'(2'H)-thiet-4,5-dion, 1,3-Dimethyl-4',5'-diphenylimidazolidin-2-spiro-3'(3'H)-1',2'-dithiol-4,5-dion und 1,3-Dimethyl-2-(1,2-diphenylethyl)imidazolidin-4,5-dion

VON HANS GOTTHARDT UND OTMAR M. HUSS

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

(Eingegangen am 23. Februar 1981; angenommen am 30. September 1981)

Abstract

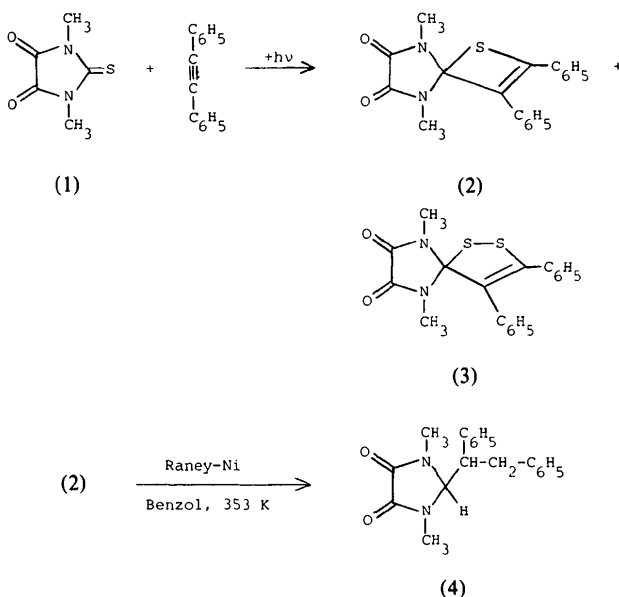
The first two title compounds are obtained from the light-induced reaction of 1,3-dimethyl-2-thioparabanic acid in the presence of diphenylacetylene, whereas the third product resulted from treatment of the first with Raney nickel. The structure of 1,3-dimethyl-3',4'-diphenylimidazolidine-2-spiro-2'(2'H)-thiet-4,5-dione (C₁₉H₁₆N₂O₂S) was solved by direct methods and refined by least-squares techniques to a residual *R* index of 0.047 based on 2131 observations with $I \geq 2\sigma(I)$. The compound crystallizes in the orthorhombic space group *Pbca*, with $a = 14.164$ (3), $b = 12.766$ (2), $c = 18.736$ (3) Å, $Z = 8$, $U = 3387.9$ Å³, $D_m = 1.32$ (1) and $D_x = 1.32$ (1) Mg m⁻³. Except for a long S–C(spiro) bond distance of 1.903 (3) Å other bond lengths are normal. Yellow crystals of 1,3-dimethyl-4',5'-diphenylimidazolidine-2-spiro-3'(3'H)-1',2'-dithiole-4,5-dione (C₁₉H₁₆N₂O₂S₂) belong to the monoclinic space group *P2₁/n* with $a = 8.352$ (1), $b = 9.267$ (1), $c = 23.285$ (1) Å, $\beta = 96.942$ (6)°, $Z = 4$, $U = 1789.1$ Å³, $D_m = 1.36$ (1) and $D_x = 1.37$ (1) Mg m⁻³. The structure was solved by the heavy-atom method. Anisotropic refinement (H atoms isotropic) converged with a final *R* value of 0.038 for the 3041

reflexions with $I \geq 2\sigma(I)$. The colorless crystals of 1,3-dimethyl-2-(1,2-diphenylethyl)imidazolidine-4,5-dione (C₁₉H₂₀N₂O₂) belong to the orthorhombic space group *Pbca* with $a = 12.930$ (1), $b = 20.643$ (2), $c = 12.364$ (1) Å, $Z = 8$, $U = 3300.1$ Å³, $D_m = 1.25$ (1) and $D_x = 1.24$ (1) Mg m⁻³. The structure was solved by direct methods and refined by least-squares methods yielding a conventional *R* value of 0.054 for 1909 reflexions with $I \geq 2\sigma(I)$.

Einleitung

Das erste stabile, auf photochemischem Wege synthetisierte Thiet-Derivat (2) wird durch Bestrahlung der 1,3-Dimethyl-2-thioparabansäure (1) mit blauem Licht in Gegenwart von Diphenylacetylen als Ergebnis einer formalen (2 + 2)-Cycloaddition gebildet (Gotthardt & Huss, 1978; Gotthardt, Nieberl & Dönecke, 1980). Als Nebenprodukt entsteht noch die Spiro-Verbindung (3). Da die spektroskopischen Daten (IR, UV, ¹H-NMR, MS) von (2) sowie ein reduktives Abbauprodukt zunächst für ein Spiro[imidazolidin-2,2'-2-thianaphthalin]-Derivat sprachen (Gotthardt & Nieberl, 1976), überprüften wir Konstitution (2) durch eine

Einkristallröntgenstrukturanalyse. Für die Verbindung (3) liess sich aus den spektroskopischen Daten ebenfalls kein eindeutiger Konstitutionsvorschlag ableiten. Wir führten deshalb zur Aufklärung der Struktur eine Röntgenstrukturanalyse durch.



Weiterhin erhielten wir durch reduktiven Abbau des Thiet-Derivates (2) mit Raney-Nickel in siedendem Benzol die Titelverbindung (4), die im 1H -NMR-Spektrum überraschend zwei scharfe Methyl-Singulets zeigte, die auch bei einer Messtemperatur von 393 K unverändert blieben (Gotthardt *et al.*, 1980). Auch erschien das Proton H(1) nicht als Dublett, wie die Kopplung mit dem vicinalen Wasserstoff H(6) wohl erwarten lassen sollte, sondern wir fanden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 393 K lediglich ein etwas verbreitertes Singulett. Diese Diskrepanz veranlasste uns, auch von (4) eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen.

Jüngst wurden auch andere Thiet-Vertreter beschrieben (Brouwer, George, Seykens & Bos, 1978) und über Röntgenstrukturanalysen von zwei Spiro[2H-thiet-2,9'-xanthen]-Derivaten berichtet (Verhoeckx, Kroon, Brouwer & Bos, 1980; de Vos, Kroon, Brouwer & Bos, 1981).

Experimentelle Daten und Lösungen der Strukturprobleme

Die Titelverbindungen (2) und (3) kristallisieren aus Methanol in gut ausgebildeten, gelben Nadeln bzw. gelben Kristallen, während (4) aus Ethanol als farblose Kristalle anfällt. Die Raumgruppen bestimmten wir aus den systematischen Auslöschungen [(2) und (4): $hk0$ mit $h = 2n + 1$, $h0l$ mit $l = 2n + 1$ und $0kl$ mit $k = 2n$

+ 1; (3): $0k0$ mit $k = 2n + 1$ und $h0l$ mit $h + l = 2n + 1$] auf Weissenberg-Aufnahmen [im Falle von (2) wurden auch Präzessionsaufnahmen herangezogen], während genaue Gitterkonstanten aus den Beugungswinkeln von (2), (3) und (4) aus 50, 70 bzw. 45 ausgesuchten hochindizierten Reflexen auf dem Diffraktometer mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt wurden.

Unter Verwendung von (Cu $K\alpha$)-Strahlung (Ni-Filter) wurden von der Verbindung (2) im Bereich $1^\circ < 2\theta \leq 154^\circ$ 3505 unabhängige Reflexintensitäten mit einem CAD-4-Diffraktometer (Drei-Wert-Messung) nach dem ω - 2θ -Verfahren bei Raumtemperatur registriert, wobei nach Datenreduktion (auf eine Absorptionskorrektur wurde bei den hier beschriebenen Strukturproblemen verzichtet) 2131 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ für die Strukturbestimmung verblieben. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden unter Verwendung des *SHELX*-Computerprogramms (Sheldrick, 1976). Die Atomformfaktoren der Nichtwasserstoffatome übernahmen wir von Cromer & Waber (1965), diejenigen der Wasserstoffatome stammen von Stewart, Davidson & Simpson (1965), während die Korrektur für anomale Dispersion des Schwefels auf den Angaben von Cromer & Liberman (1970) basiert. Die Verfeinerung konvergierte mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome (die Wasserstoffatome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren einbezogen) bei $R = 0,047$ und $R_w = 0,051$ mit $w = 1/\sigma^2(I F_o)$, wobei $\sigma(I F_o)$ abgeleitet ist von $\sigma_{\text{Messung}}^2(I) + (0,03I)^2$. Die Atomkoordinaten von (2) sind in Tabelle 1 zusammengefasst, während das Numerierungsschema aus Fig. 1 hervorgeht.*

Von der Verbindung (3) wurden 3987 unabhängige Reflexe nach dem ω - 2θ -Verfahren ($2\theta_{\text{max}} = 140^\circ$) bei Raumtemperatur gemessen, wobei nach Datenreduktion 3041 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ verblieben. In diesem Fall lösten wir das Phasenproblem mit der Schweratommethode unter Einsatz bekannter Computerprogramme (Sheldrick, 1976). Die Positionen der beiden Schwefelatome erhielten wir aus einer geschärften Patterson-Synthese. Zur Auffindung der Koordinaten aller Nichtwasserstoffatome waren drei sukzessive Fourier-Synthesen notwendig. Die weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome (die Wasserstoffatome wurden dabei mit isotropen Temperaturfaktoren versehen) führte zu abschliessenden R -Werten von $R = 0,038$ und $R_w = 0,049$. Im letzten Zyklus der Verfeinerung

* Die Liste der Strukturdaten und die Tabellen der thermischen Parameter sowie die Bindungslängen und Bindungswinkel der Nichtwasserstoffatome in den Phenylringen der Verbindungen (2), (3) und (4) sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36392: 65 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

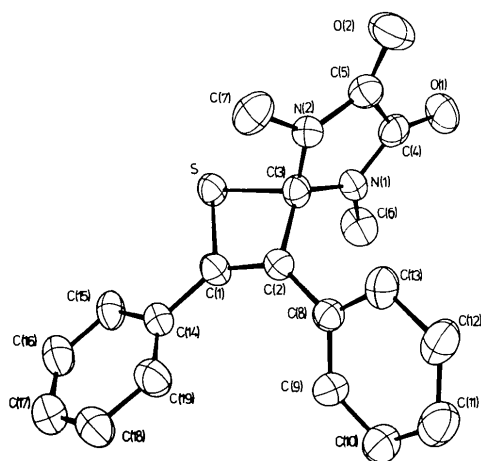


Fig. 1. ORTEP-Darstellung (Johnson, 1965) der Molekülstruktur von (2), $C_{19}H_{16}N_2O_2S$, mit Numerierungsschema. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^4$) der Nichtwasserstoffatome von (2)

Die Standardabweichungen in Klammern sind in Einheiten der letzten Dezimalstelle angegeben. $U_{\text{äq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$ (Å ²)
S	2365 (1)	670 (1)	451 (1)	439 (4)
O(1)	-834 (2)	109 (2)	1351 (1)	595 (17)
O(2)	-465 (1)	-1453 (2)	203 (1)	628 (17)
N(1)	787 (2)	194 (2)	1332 (1)	403 (15)
N(2)	1072 (2)	-995 (2)	469 (1)	392 (15)
C(1)	3081 (2)	-88 (2)	1041 (2)	387 (17)
C(2)	2392 (2)	-669 (2)	1350 (1)	382 (16)
C(3)	1549 (2)	-278 (2)	935 (2)	362 (16)
C(4)	-67 (2)	-149 (2)	1120 (2)	409 (18)
C(5)	123 (2)	-949 (2)	536 (2)	426 (18)
C(6)	932 (3)	987 (4)	1875 (3)	646 (30)
C(7)	1577 (3)	-1630 (3)	-46 (2)	580 (24)
C(8)	2349 (2)	-1437 (2)	1937 (1)	369 (15)
C(9)	2906 (2)	-1330 (3)	2548 (2)	468 (22)
C(10)	2869 (2)	-2045 (3)	3090 (2)	558 (27)
C(11)	2265 (2)	-2902 (3)	3038 (2)	549 (23)
C(12)	1689 (2)	-3017 (3)	2449 (2)	501 (21)
C(13)	1730 (2)	-2279 (2)	1901 (2)	434 (19)
C(14)	4115 (2)	-40 (2)	1076 (2)	407 (17)
C(15)	4595 (2)	780 (3)	780 (2)	458 (20)
C(16)	5571 (2)	845 (3)	796 (2)	581 (25)
C(17)	6076 (2)	45 (3)	1102 (2)	619 (30)
C(18)	5618 (2)	-802 (4)	1389 (2)	670 (29)
C(19)	4636 (2)	-846 (3)	1375 (2)	596 (26)

war die jeweilige Änderung eines Parameters kleiner als 10% seiner Standardabweichung.

In Tabelle 2 sind die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome von (3) zusammengestellt, und das Numerierungsschema ist aus Fig. 2 ersichtlich.

Zur Strukturbestimmung des Imidazolidin-Derivats (4) registrierten wir nach dem $\omega-2\theta$ -Verfahren ($2\theta_{\text{max}} = 140^\circ$) 3918 Intensitäten, von denen nach Daten-

reduktion 1909 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ verblieben. Die Struktur wurde wiederum mit direkten Methoden gelöst. Dabei liessen sich die Atomlagen aller Nichtwasserstoffatome einer Fourier-Synthese entnehmen, die mit dem besten Phasierungsvorschlag berechnet wurde. Nach vier Verfeinerungszyklen mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome erhielten wir die Positionen der Was-

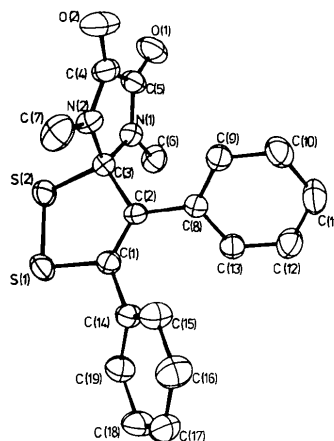


Fig. 2. ORTEP-Darstellung (Johnson, 1965) der Molekülstruktur von (3), $C_{19}H_{16}N_2O_2S_2$, mit Numerierungsschema. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^4$) der Nichtwasserstoffatome von (3)

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

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$ (Å ²)
S(1)	122 (1)	872 (1)	2389 (1)	477 (3)
S(2)	2229 (1)	-303 (1)	2531 (1)	472 (3)
N(1)	4385 (2)	-220 (2)	1767 (1)	390 (8)
N(2)	2291 (2)	-1707 (2)	1489 (1)	407 (8)
O(1)	6441 (2)	-1645 (2)	1508 (1)	663 (11)
O(2)	3680 (2)	-3588 (2)	1139 (1)	698 (12)
C(1)	442 (2)	1448 (2)	1694 (1)	359 (9)
C(2)	1702 (2)	918 (2)	1452 (1)	331 (9)
C(3)	2658 (2)	-314 (2)	1761 (1)	347 (9)
C(4)	3621 (2)	-2411 (2)	1369 (1)	464 (12)
C(5)	5028 (2)	-1414 (2)	1550 (1)	444 (11)
C(6)	5297 (3)	1068 (3)	1947 (1)	513 (13)
C(7)	665 (3)	-2266 (3)	1380 (1)	604 (17)
C(8)	2173 (2)	1451 (2)	895 (1)	348 (9)
C(9)	2537 (2)	531 (2)	454 (1)	460 (12)
C(10)	2953 (3)	1091 (2)	-64 (1)	546 (14)
C(11)	2966 (3)	2564 (2)	-155 (1)	534 (13)
C(12)	2619 (3)	3483 (2)	282 (1)	518 (14)
C(13)	2257 (2)	2937 (2)	804 (1)	421 (11)
C(14)	-841 (2)	2423 (2)	1425 (1)	374 (9)
C(15)	-1577 (3)	2134 (2)	868 (1)	463 (11)
C(16)	-2846 (2)	2890 (3)	624 (1)	559 (13)
C(17)	-3371 (3)	4131 (2)	926 (1)	538 (14)
C(18)	-2634 (3)	4439 (2)	1472 (1)	565 (14)
C(19)	-1389 (2)	3577 (2)	1731 (1)	474 (11)

serstoffatome aus einer Differenz-Fourier-Synthese. In die weitere Verfeinerung wurden die Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren einbezogen. Im letzten Zyklus der Verfeinerung war die grösste Änderung eines Parameters kleiner als 10% seiner jeweiligen Standardabweichung. Die abschliessenden R -Werte lagen bei $R = 0,054$ und $R_w = 0,060$.

Tabelle 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von (4)

Die Standardabweichungen in Klammern sind in Einheiten der letzten Dezimalstelle angegeben. $U_{\text{äq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$ (Å^2)
O(1)	3477 (2)	3452 (1)	448 (2)	70 (1)
O(2)	2305 (1)	2377 (1)	1478 (1)	67 (2)
N(1)	2735 (2)	1885 (1)	-130 (2)	44 (1)
N(2)	3688 (2)	2681 (1)	-871 (2)	45 (1)
C(1)	3376 (2)	2017 (1)	-1075 (2)	40 (1)
C(2)	3344 (2)	2912 (1)	78 (2)	48 (2)
C(3)	2737 (2)	2368 (1)	592 (2)	48 (2)
C(4)	4198 (3)	3090 (2)	-1672 (3)	64 (2)
C(5)	2187 (3)	1280 (2)	34 (2)	68 (2)
C(6)	4266 (2)	1521 (1)	-1172 (2)	43 (1)
C(7)	4941 (3)	1616 (2)	-2172 (2)	60 (2)
C(8)	5537 (2)	1014 (1)	-2495 (2)	47 (2)
C(9)	6484 (2)	880 (1)	-2024 (2)	59 (2)
C(10)	7046 (2)	339 (2)	-2338 (3)	67 (2)
C(11)	6678 (3)	-71 (2)	-3132 (3)	66 (2)
C(12)	5742 (2)	58 (1)	-3605 (3)	58 (2)
C(13)	5171 (2)	595 (1)	-3292 (2)	49 (2)
C(14)	4878 (3)	1438 (1)	-138 (2)	42 (1)
C(15)	4867 (3)	850 (1)	402 (2)	58 (2)
C(16)	5451 (3)	759 (2)	1325 (3)	74 (3)
C(17)	6036 (3)	1250 (2)	1736 (3)	70 (3)
C(18)	6050 (2)	1839 (2)	1223 (2)	59 (2)
C(19)	5481 (2)	1936 (1)	285 (2)	48 (2)

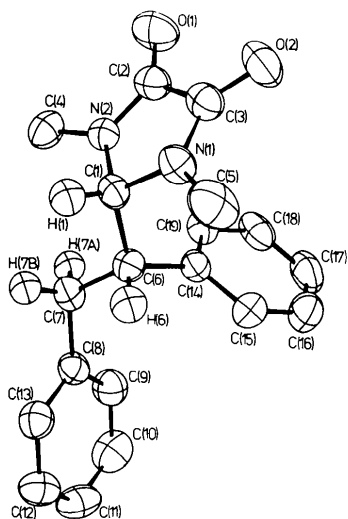


Fig. 3. ORTEP-Darstellung (Johnson, 1965) der Molekülstruktur von (4), $C_{19}H_{20}N_2O_2$, mit Numerierungsschema. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

Die Atomkoordination von (4) sind in Tabelle 3 aufgeführt, und das Numerierungsschema geht aus Fig. 3 hervor.

Abstände sind in Tabelle 4 und Winkel in Tabelle 5 zusammengefasst.

Diskussion

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, ist der erste, auf photochemischem Wege synthetisierte Thiet-Abkömmling (2) eine Spiroverbindung, die den Thiet-Ring mit einem Imidazolidin-Ring über C(3) verknüpft enthält, wobei die beiden Ringebenen mit $91,0^\circ$ nahezu orthogonal zueinander stehen. Beide Ringe sind innerhalb der Fehlergrenzen planar; die Abweichungen von der berechneten besten Ebene betragen im Thiet-Ring $-0,018$ bis $+0,020$ Å und im Imidazolidin-System nur $-0,015$ bis $+0,013$ Å.

Die Ebenen der beiden Phenylsubstituenten an C(1) und C(2) von (2) sind zwar aus der Thiet-Ebene um $17,3$ bzw. $37,9^\circ$ herausgedreht, die Bindungslängen C(1)–C(14) und C(2)–C(8) mit $1,467$ (4) bzw. $1,475$ (3) Å sprechen aber für eine weitgehend intakte π -Konjugation in der *cis*-Stilben-Einheit.

Auch die beiden Fünfringe in der Spiro-Verbindung (3) stehen mit einem Winkel von $91,1^\circ$ fast orthogonal zueinander. Der Imidazolidin-Ring in (3) zeigt keine Abweichungen von den erwarteten Werten und ist in Bindungslängen, Bindungswinkeln und Planarität identisch mit dem analogen Imidazolidin-Teil im Spirothiet-Derivat (2).

Der 1,2-Dithiol-Ring in (3) weicht dagegen merklich von der Planarität ab. So zeigen S(1) mit $-0,099$, S(2) mit $+0,130$ und C(3) mit $-0,151$ Å die grössten Abweichungen von der für diesen Fünfring berechneten besten Ebene. Demgegenüber beschreiben Jeffrey & Shiono (1959) das vergleichbare 4-Methyl-1,2-dithia-4-cyclopenten-3-on als 'approximately planar'; sie fanden lediglich Abweichungen von $0,039$ bis $0,030$ Å von der berechneten Ebene. Weiterhin sind die Atome S(1), C(3), C(8) und C(14) von (3), die direkt an das Doppelbindungssystem C(1)–C(2) gebunden sind, nicht co-planar; die entsprechenden Torsionswinkel betragen $8,2$ [C(8)–C(2)–C(1)–C(14)] und $11,5^\circ$ [C(3)–C(2)–C(1)–S(1)]. Auch die von der C(1)–C(2)-Doppelbindung ausgehenden C–Phenyl-Bindungslängen C(1)–C(14) und C(2)–C(8) mit $1,482$ (3) bzw. $1,485$ (3) Å zeigen sich gegenüber einem C(sp^2)–C(sp^2)-Abstand von $1,505$ (5) Å (Sutton, 1965) verkürzt. Dies erscheint um so bemerkenswerter, da durch die Verdrillung der beiden Phenyl-Ebenen um $43,9$ und $49,6^\circ$ gegenüber den Ebenen C(1), C(2), C(8) bzw. C(2), C(1), C(14) eine Verminderung der Konjugation in der *cis*-Stilben-Einheit zu erwarten wäre.

Besonders bemerkenswert ist im Spirothiet-Derivat (2) der relativ grosse Bindungsabstand des

Tabelle 4. Bindungslängen (Å) der Nichtwasserstoffatome von (2), (3) und (4)

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

(2)	(3)	(4)			
S—C(1)	1,785 (4)	S(1)—S(2)	2,062 (1)	O(1)—C(2)	1,217 (5)
S—C(3)	1,903 (3)	S(1)—C(1)	1,755 (3)	O(2)—C(3)	1,230 (3)
O(1)—C(4)	1,215 (4)	S(2)—C(3)	1,870 (3)	N(1)—C(1)	1,458 (4)
O(2)—C(5)	1,224 (4)	N(1)—C(3)	1,443 (2)	N(1)—C(3)	1,338 (3)
N(1)—C(3)	1,443 (4)	N(1)—C(5)	1,354 (3)	N(1)—C(5)	1,450 (5)
N(1)—C(4)	1,346 (4)	N(1)—C(6)	1,450 (3)	N(2)—C(1)	1,451 (3)
N(1)—C(6)	1,450 (6)	N(2)—C(3)	1,454 (3)	N(2)—C(2)	1,342 (3)
N(2)—C(3)	1,434 (4)	N(2)—C(4)	1,346 (3)	N(2)—C(4)	1,459 (5)
N(2)—C(5)	1,351 (4)	N(2)—C(7)	1,447 (3)	C(1)—C(6)	1,545 (3)
N(2)—C(7)	1,449 (5)	O(1)—C(5)	1,215 (2)	C(2)—C(3)	1,510 (3)
C(1)—C(2)	1,356 (4)	O(2)—C(4)	1,219 (3)	C(6)—C(7)	1,526 (4)
C(1)—C(14)	1,467 (4)	C(1)—C(2)	1,345 (2)	C(6)—C(14)	1,513 (4)
C(2)—C(3)	1,510 (4)	C(1)—C(14)	1,482 (3)	C(7)—C(8)	1,516 (5)
C(2)—C(8)	1,475 (3)	C(2)—C(3)	1,523 (3)		
C(4)—C(5)	1,521 (5)	C(2)—C(8)	1,485 (3)		
		C(4)—C(5)	1,514 (3)		

Tabelle 5. Bindungswinkel (°) der Nichtwasserstoffatome von (2), (3) und (4)

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

(2)	(3)	(4)			
C(1)—S—C(3)	72,9 (1)	C(1)—S(1)—S(2)	94,9 (1)	C(1)—N(1)—C(3)	113,2 (2)
C(3)—N(1)—C(6)	123,2 (3)	C(3)—S(2)—S(1)	96,2 (1)	C(1)—N(1)—C(5)	123,4 (2)
C(3)—N(1)—C(4)	112,6 (2)	C(6)—N(1)—C(5)	124,2 (2)	C(3)—N(1)—C(5)	123,3 (2)
C(4)—N(1)—C(6)	124,2 (3)	C(6)—N(1)—C(3)	122,8 (2)	C(1)—N(2)—C(2)	113,3 (2)
C(3)—N(2)—C(5)	112,6 (2)	C(5)—N(1)—C(3)	112,8 (2)	C(1)—N(2)—C(4)	123,7 (3)
C(3)—N(2)—C(7)	122,0 (3)	C(7)—N(2)—C(4)	124,8 (2)	C(2)—N(2)—C(4)	122,5 (2)
C(5)—N(2)—C(7)	125,3 (3)	C(7)—N(2)—C(3)	122,6 (2)	N(1)—C(1)—N(2)	101,3 (2)
C(2)—C(1)—S	98,8 (2)	C(4)—N(2)—C(3)	112,6 (2)	N(1)—C(1)—C(6)	111,2 (2)
C(2)—C(1)—C(14)	136,3 (3)	C(5)—C(4)—O(2)	126,7 (2)	N(2)—C(1)—C(6)	115,6 (2)
S—C(1)—C(14)	124,9 (2)	C(5)—C(4)—N(2)	106,2 (2)	N(2)—C(2)—C(3)	106,0 (2)
C(1)—C(2)—C(3)	99,7 (2)	O(2)—C(4)—N(2)	127,1 (2)	O(1)—C(2)—C(3)	126,6 (7)
C(1)—C(2)—C(8)	135,4 (3)	C(4)—C(5)—O(1)	126,8 (2)	O(1)—C(2)—N(2)	127,4 (7)
C(3)—C(2)—C(8)	124,8 (3)	C(4)—C(5)—N(1)	105,8 (2)	N(1)—C(3)—C(2)	105,9 (2)
C(2)—C(3)—N(1)	117,7 (3)	O(1)—C(5)—N(1)	127,4 (2)	O(2)—C(3)—C(2)	126,8 (2)
C(2)—C(3)—N(2)	118,4 (2)	N(2)—C(3)—N(1)	102,5 (2)	O(2)—C(3)—N(1)	127,2 (2)
C(2)—C(3)—S	88,6 (2)	C(2)—C(3)—S(2)	107,4 (1)	C(1)—C(6)—C(7)	113,8 (2)
N(1)—C(3)—N(2)	103,2 (2)	C(2)—C(3)—N(1)	115,2 (2)	C(1)—C(6)—C(14)	113,5 (2)
N(1)—C(3)—S	115,8 (2)	N(2)—C(3)—S(2)	111,6 (2)	C(7)—C(6)—C(14)	113,6 (3)
N(2)—C(3)—S	113,7 (2)	C(3)—C(2)—C(1)	117,9 (2)	C(6)—C(7)—C(8)	113,5 (3)
C(5)—C(4)—N(1)	105,8 (2)	C(3)—C(2)—C(8)	118,9 (2)		
C(5)—C(4)—O(1)	126,6 (3)	C(1)—C(2)—C(8)	123,2 (2)		
N(1)—C(4)—O(1)	127,6 (3)	C(2)—C(1)—S(1)	119,3 (2)		
C(4)—C(5)—N(2)	105,8 (2)	C(2)—C(1)—C(14)	127,5 (2)		
C(4)—C(5)—O(2)	126,8 (3)	S(1)—C(1)—C(14)	113,1 (1)		
N(2)—C(5)—O(2)	127,4 (3)				

Schwefelatoms zum Spirokohlenstoffatom C(3); mit 1,903 (3) Å übertrifft er den für eine S—C(*sp*³)-Bindung angegebenen wert von 1,817 (5) Å (Sutton, 1965) erheblich. Wir machen dafür eine Hybridisierungsänderung verantwortlich. Nach einem jüngsten Bericht beträgt die analoge S—C(spiro)-Bindungslänge im 3,4-Bis(*tert*-butylthio)spiro[2*H*-thiet-2,9'-xanthen] sogar 1,937 (4) Å (Verhoeckx *et al.*, 1980). Ein analoger, allerdings nicht so stark ausgeprägter bindungsverlängernder Effekt findet sich auch in der

Spiroverbindung (3); dort beträgt die S—C(spiro)-Bindungslänge 1,870 (3) Å. Auch Bergmann, Abrahamsson & Dahlén (1971) berichten über eine entsprechende S—C(spiro)-Bindungslänge von 1,897 (5) Å.

Die Innenwinkel im Thiet-Ring von (2) betragen an den Eckatomen C(1) 98,8 (2), C(2) 99,7 (2), C(3) 88,6 (2) und S 72,9 (1)°. In Einklang mit den Werten eines Thiet-sulfons (Lowenstein, 1965) befindet sich somit der kleinste Bindungswinkel am S-Atom, wäh-

rend der grösste Winkel am Kohlenstoffatom C(2) der Doppelbindung liegt. Die Aufweitung des C(1)–C(2)–C(8)-Bindungswinkels auf $135,4(3)^\circ$ sowie die erwähnte Verdrillung der Phenylkerne gegenüber der Thiet-Ebene sind Ergebnis konformativer Spannungen. So liegt beispielsweise der nichtbindende intramolekulare H(9)···H(19)-Abstand bei $2,50(5) \text{ \AA}$, während bei Koplanarität der Phenylringe mit der Thiet-Ebene ein H(9)···H(19)-Kontaktabstand entsprechend einem massstabgetreuen Modell von nur $0,70 \text{ \AA}$ zu erwarten wäre.

Die Bindungsverhältnisse im Imidazolidin-System von (2) bewegen sich dagegen im Erwartungsbereich. Die vom Spirozentrum C(3) ausgehenden N(1)–C(3)- und N(2)–C(3)-Bindungslängen von $1,443(4)$ und $1,434(4) \text{ \AA}$ sind sowohl mit den Werten von Kinoshita, Sato & Tamura (1971) als auch von Koch & Evrard (1973) vergleichbar [$1,47$ und $1,44 \text{ \AA}$ bzw. $1,464(4) \text{ \AA}$]. Auch die Bindungslängen der Stickstoffatome zu den Carbonylkohlenstoffatomen C(4) und C(5) entsprechen mit $1,346(4)$ und $1,351(4) \text{ \AA}$ den berichteten N–C(sp^2)-Abständen von $1,357$, $1,36$ und $1,340(4) \text{ \AA}$ (Bergmann, *et al.*, 1971; Kinoshita *et al.*, 1971; Koch & Evrard, 1973).

Mit Ausnahme der erwähnten relativ grossen S(2)–C(3)-Bindungslänge zeigen die übrigen S–C-Bindungslängen der Spiroverbindung (3) keine signifikanten Unterschiede zu entsprechenden Literaturwerten. Auch der S(1)–S(2)-Abstand mit $2,062(1) \text{ \AA}$ ist in guter Übereinstimmung mit dem analogen S–S-Abstand von $2,047(7) \text{ \AA}$ in dem von Jeffrey & Shiono (1959) untersuchten 1,2-Dithiacyclopentenon-Derivat.

Wie man aus Fig. 4 ersehen kann, ist im kristallinen Imidazolidin-Derivat (4) sowohl entlang C(1)–C(6), als auch entlang C(6)–C(7) die gestaffelte Konformation realisiert. Mit Blickrichtung C(6) nach C(1) befinden sich C(1)–N(1) und C(1)–N(2) mit C(6)–C(14) in *gauche*-Stellung. Mit Blick entlang C(6)–C(7) zeigen sich die beiden Phenylsubstituenten an C(6) und C(7) in der *gauche*-, der Phenylsubstituent an C(7) und der Imidazolidin-Rest an C(6) in der *anti*-

Konformation. Die Ebenen H(1), C(1), C(6) und H(6), C(6), C(1) bilden einen Diederwinkel von 49° . Die Kopplung zwischen H(1) und H(6) ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht zu erkennen. Betrachtungen am massstabgestreuten Modell zeigen deutlich, dass die freie Drehbarkeit um die C(1)–C(6)-Bindung stark beeinträchtigt ist, was auf die Raumbeanspruchung sowohl der Phenylgruppe an C(6) als auch der Imidazolidin-gruppierung mit den beiden Methylgruppen C(4) und C(5) zurückzuführen ist. Die Bindungsabstände und die Bindungswinkel zeigen dagegen keine signifikanten Unterschiede zu den literaturbekannten Werten.

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.

Literatur

- BERGMANN, J., ABRAHAMSSON, S. & DAHLÉN, B. (1971). *Tetrahedron*, **27**, 6143–6149.
- BROUWER, A. C., GEORGE, A. V. E., SEYKENS, D. & BOS, H. J. T. (1978). *Tetrahedron Lett.* pp. 4839–4840.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- GOTTHARDT, H. & HUSS, O. M. (1978). *Tetrahedron Lett.* pp. 3617–3618.
- GOTTHARDT, H. & NIEBERL, S. (1976). *Tetrahedron Lett.* pp. 3563–3566.
- GOTTHARDT, H., NIEBERL, S. & DÖNECKE, J. (1980). *Justus Liebigs Ann. Chem.* pp. 873–885.
- JEFFREY, G. A. & SHIONO, R. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 447–454.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KINOSHITA, T., SATO, S. & TAMURA, C. (1971). *Tetrahedron Lett.* pp. 3695–3696.
- KOCH, M. H. J. & EVRARD, G. (1973). *Acta Cryst.* **29**, 2971–2973.
- LOWENSTEIN, M. Z. (1965). *Diss. Abstr.* **26**, 2500.
- 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.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Spec. Publ. No. 18, S. S14s–S23s. London: The Chemical Society.
- VERHOECKX, G. J., KROON, J., BROUWER, A. C. & BOS, H. J. T. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 484–486.
- VOS, A. M. DE, KROON, J., BROUWER, A. C. & BOS, H. J. T. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 161–164.

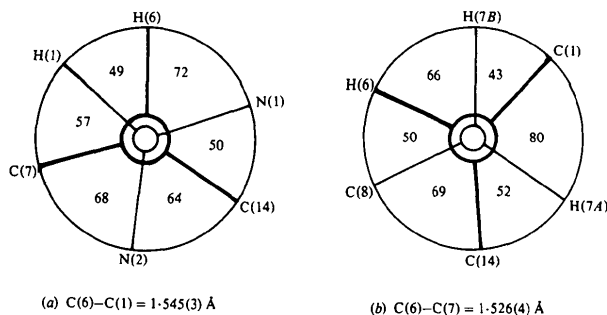


Fig. 4. Projektionen entlang C(6)–C(1) (a) und C(6)–C(7) (b) von (4) mit Diederwinkel ($^\circ$) (die abgeschätzten Standardabweichungen betragen etwa 1°).