

intermolecular and one intramolecular [N(1)—H...O(2)] hydrogen bonds.

The authors are grateful to Professor A. Gómez-Sánchez for supplying the crystals and for many helpful discussions. The present work is part of a wider research project supported by the Government through the Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica. This paper also forms parts of the doctoral thesis of one of us (MJD).

References

- ABRAHAMSSON, S., REHNBERG, G., LILJEFORS, T. & SANDSTROM, J. (1974). *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **28**, 1109–1120.
- ADHIKESAVALU, D. & VENKATESAN, K. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 2048–2051.
- ADHIKESAVALU, D. & VENKATESAN, K. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 855–859.
- AMMON, H. L. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2693–2696.
- AMMON, H. L., MAZZOCCHI, P. H., REGAN, M. C. & COLICELLI, E. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1722–1724.
- AMMON, H. L. & WHEELER, G. L. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2326–2336.
- BARTELL, L. C., ROTH, E. A., HOLLOWELL, C. D., KUCHITSU, K. & YOUNG, J. E. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 2683–2686.
- CREMER, D. & POPLE, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, pp. 202–207. Birmingham: Kynoch Press.
- JEFFREY, G. A., MCMULLAN, R. K. & TAKAGI, S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 728–737.
- JEFFREY, G. A., POPLE, J. A. & RADOM, L. (1974). *Carbohydr. Res.* **38**, 81–95.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. of York, England, and Louvain, Belgium.
- NEUMAN, A. & GILLIER, H. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 1382–1384.
- SHMUELI, U., SHANAN-ATIDI, H., HORWITZ, H. & SHVO, Y. (1973). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 657–662.
- STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). The XRAY system. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 151–153

Konformation von 2-Methyl-2-(4-nitrophenyl)-1,3-dithian, $C_{11}H_{13}NO_2S_2$

VON H. FINK UND I. STAHL

Universität Gh Kassel, FB 19/Chemie, D-3500 Kassel, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 27. März 1984; angenommen am 19. September 1984)

Abstract. $M_r = 255.35$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 11.039$ (4), $b = 16.942$ (6), $c = 6.381$ (2) Å, $\beta = 91.35$ (2)°, $V = 1193.1$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.41$, $D_x = 1.42$ Mg m⁻³, $F(000) = 536$, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.4$ mm⁻¹, $T = 293$ K, $R = 0.036$ for 659 reflexions. The phenyl ring adopts the axial position and is orientated perpendicular to the mirror plane of the 1,3-dithiane ring. There are no unusual bond distances or angles.

Einleitung. Über die Konformationsanalyse von Heterocyclen informiert eine ausführliche Übersicht von Zefirov & Kazimirchik (1974). Die Konformation des sesselförmigen Cyclohexan findet man auch in 1,3-Dithian (Adams & Bartell, 1977), ebenso in 2-Phenyl-1,3-dithian (Kalff & Romers, 1966) mit äquatorial stehendem Phenylsubstituenten. Die Einführung eines zweiten Substituenten sollte dagegen im 2-Methyl-2-phenyl-1,3-dithian zu einer Bevorzugung der Konformation mit axialer Phenylgruppe führen, abgeleitet aus ¹H-NMR-spektroskopischen Kriterien (Langer & Lehner, 1975).

Experimentelles. Aus ethanolischer Lösung waren geeignete Kristalle gut erhältlich. Weissenberg- und

Präzessionsaufnahmen ergaben über die Lauesymmetrie $2/m$ und die systematischen Auslöschungen $h0l$ mit $h+l=2n+1$ und $0k0$ mit $k=2n+1$ die Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1952). Die genaue Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte durch Verfeinerung von 18 Reflexen einer Diffraktometer-Pulveraufnahme (Warczewski & de Wolff, 1974).

Zur Intensitätsbestimmung wurden alle Reflexe der 0. bis 5. Schicht eines nadelförmigen, nach [001] justierten Kristalls (0,15 × 0,12 × 1,5 mm) im Bereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ mit dem Zweikreisdiffraktometer (Weissenberg-Äquiklinationsverfahren, Graphit-Monochromator, Mo $K\alpha$) in ω -Abtastung mit 0.01° pro Schritt registriert, bei höheren Schichten mit variablem ω -Bereich mit den empirisch ermittelten Werten $\Delta\omega(^\circ) = 0,8 + 0,6\sin\mu/\tan(Y/2)$. Jeweils vor und nach der Abtastung eines Reflexes wurde der Untergrund bestimmt, nach jedem 50. wurde der Standardreflex gemessen. Bei stärkeren Reflexen konnten entsprechend der Vormessung Schwächungsfilter vorgeschaltet werden. Mit $I_o \geq 3\sigma(I)$ ergaben sich 1252 beobachtete Reflexe. Nach der Untergrundkorrektur wurden über Polarisations- und Lorentzfaktor Struktur-faktoren berechnet, die zu 659 symmetrieunabhängigen

gemittelt wurden. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Mit Hilfe 'Direkter Methoden' und nachfolgender Differenzfouriersynthese wurde die Struktur gelöst. Die Verfeinerung von insgesamt 152 Parametern führte mit anisotropen Temperaturfaktoren und geometrisch berechneten H-Atomen im Block-Matrix-Verfahren mit Einheitsgewichten zu $R = 0,036$, $R_w = 0,038$ (SHELX76: Sheldrick, 1976); $\sum w|\Delta F|^2$ minimalisiert, $w = 1/\sigma^2(F)$; $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,3$; $(\Delta\rho)_{\max} = 10,21 \text{ e } \text{Å}^{-3}$; keine Korrektur für sekundäre Extinktion.

Die gute Übereinstimmung der berechneten Intensitäten für ein Kristallpulver (LAZY PULVERIX: Yvon, Jeitschko & Parthé, 1977) mit der Diffraktometer-Pulveraufnahme zeigt die Identität von Einkristall und Pulver an.

Für Filmaufnahmen standen eine Weissenberg- und eine Präzessions-Kamera, für die Intensitätsmessungen ein Zweikreisdiffraktometer STADI 2 zur Verfügung (alle Fa. Stoe, Darmstadt). Die Pulveraufnahme wurde mit dem Zählrohrgoniometer PW 1050/25 mit Vakuumzusatz der Fa. Philips angefertigt. Die Berechnungen wurden an der Rechenanlage TR 440 des Hochschulrechenzentrums Kassel durchgeführt.

Diskussion. Die Ortsparameter und isotrope Temperaturparameter* sind in Tabelle 1, einige Abstände und Winkel in Tabelle 2 aufgeführt. Wie die graphische Darstellung (ORTEP: Johnson, 1965) in Fig. 1 zeigt, ist der Dithianring sesselförmig angeordnet, die Methylgruppe steht äquatorial, die Nitrophenylgruppe axial, wobei die Spiegelebene des Dithianringes und der Phenylring zueinander senkrecht stehen.

Die gleiche räumliche Struktur weisen auch 1-Methyl-1-phenylcyclohexan (Hirsch, 1967; Jensen, Bushweller & Beck, 1969; Allinger & Tribble, 1971) und 2-Methyl-2-phenyl-1,3-dioxan auf, die Begründung für das konformative Verhalten der O-isologen Verbindungen liess sich aus enthalpischen und entropischen Parametern ableiten (Bailey, Connon, Eliel & Wiberg, 1978). Bestimmungen der Konformationsenthalpie bzw. -entropie des 2-Phenyl-1,3-dithians stehen allerdings noch aus. Möglicherweise sind daher die konformativen Eigenschaften des 2-Methyl-2-(4-nitrophenyl)-1,3-dithians in entsprechenden Argumenten – Verlust entropischer Stabilisierung durch Rotationsbehinderung bei äquatorial angeordneter phenylischer Gruppe – begründet, die auch beim genannten 1,3-Dioxan-System angeführt wurden. Ergänzend interessiert uns derzeit die Konformation der kationischen Spezies 2-Phenyl-1,3-dithienium-hydrogendichlorid (Stahl & Kühn, 1983).

* Listen der Orts- und anisotropen Temperaturparameter, der Strukturparameter und Winkel sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39755: 6 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, CH1 2HU, England.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sta 222/1-2) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Tabelle 1. Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren (Å^2)

$$B_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{\text{äq}}$
S(1)	3391 (1)	3213 (1)	4720 (2)	3,7 (1)
S(2)	4703 (2)	2972 (1)	756 (3)	3,8 (1)
C(1)	3961 (5)	2482 (3)	2917 (8)	2,6 (2)
C(2)	5883 (5)	3520 (4)	2136 (10)	4,3 (3)
C(3)	5427 (6)	4108 (4)	3725 (10)	4,4 (3)
C(4)	4779 (5)	3711 (4)	5504 (10)	3,8 (3)
C(5)	4752 (5)	1862 (3)	4023 (8)	2,2 (2)
C(6)	4468 (5)	1599 (4)	5992 (10)	3,2 (2)
C(7)	5145 (5)	1022 (4)	7050 (10)	3,2 (2)
C(8)	6136 (6)	708 (3)	6048 (9)	2,9 (2)
C(9)	6428 (6)	945 (4)	4070 (9)	3,9 (3)
C(10)	5745 (5)	1518 (4)	3045 (10)	3,4 (3)
C(11)	2851 (5)	2079 (4)	1903 (9)	3,9 (3)
N	6900 (5)	120 (3)	7148 (8)	4,3 (2)
O(1)	6626 (5)	-49 (3)	8927 (8)	5,8 (2)
O(2)	7756 (5)	-150 (3)	6222 (8)	6,3 (2)

Tabelle 2. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) im Molekül

S(1)–C(1)	1,813 (6)	C(4)–S(1)–C(1)	100,9 (3)
C(1)–S(2)	1,820 (6)	S(1)–C(1)–S(2)	109,8 (3)
S(2)–C(2)	1,812 (6)	C(1)–S(2)–C(2)	101,4 (3)
C(4)–S(1)	1,809 (6)	S(2)–C(2)–C(3)	114,6 (4)
		C(3)–C(4)–S(1)	114,3 (4)
C–C	1,523 (1,514–1,533)	C(11)–C(1)–S(1)	106,6 (4)
C–C–C	112,3–109,3	C(11)–C(1)–S(2)	104,6 (4)
		C(5)–C(1)–S(1)	112,3 (4)
C–C–C	1,386 (1,370–1,402)	C(5)–C(1)–S(2)	113,6 (4)
C–C–C–C	117,7–122,6		
N–C(8)	1,473 (8)	C(8)–N–O(1)	116,9 (5)
N–O(1)	1,215 (7)	C(8)–N–O(2)	117,7 (5)
N–O(2)	1,216 (8)	O(1)–N–O(2)	125,4 (6)
		N–C(8)–C(7)	119,3 (5)
		N–C(8)–C(9)	119,5 (6)

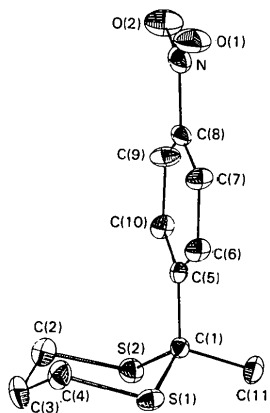


Fig. 1. Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder.

Literatur

- ADAMS, W. J. & BARTELL, L. S. (1977). *J. Mol. Struct.* **37**, 261–274.
- ALLINGER, N. L. & TRIBBLE, M. T. (1971). *Tetrahedron Lett.* **5**, 3259–3262.
- BAILEY, W. F., CONNON, H., ELIEL, E. L. & WIBERG, K. B. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2202–2209.
- HIRSCH, J. H. (1967). *Top. Stereochem.* **1**, 199–222.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Bd. I. Birmingham: Kynoch Press.
- JENSEN, F. R., BUSHWELLER, C. H. & BECK, B. H. (1969). *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 344–351.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Ber. ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KALFF, H. T. & ROMERS, C. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 490–496.
- LANGER, E. & LEHNER, H. (1975). *Monatsh. Chem.* **106**, 175–185.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.
- STAHL, I. & KÜHN, I. (1983). *Chem. Ber.* **116**, 1739–1750.
- WARCZEWSKI, J. & DE WOLFF, P. M. (1974). *J. Appl. Cryst.* **7**, 585–587.
- YVON, K., JEITSCHKO, W. & PARTHÉ, E. (1977). *J. Appl. Cryst.* **10**, 73–74.
- ZEFIROV, N. S. & KAZIMIRCHIK, I. V. (1974). *Usp. Khim.* **43**, 252–265.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 153–154

Structure of *m*-Fluorobenzoic Acid, C₇H₅FO₂

BY TOORU TAGA, NORIKO YAMAMOTO AND KENJI OSAKI

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan

(Received 27 July 1984; accepted 24 September 1984)

Abstract. $M_r = 140.1$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 6.809$ (2), $b = 3.808$ (1), $c = 25.904$ (6) Å, $\beta = 109.20$ (2)°, $V = 634.3$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.268$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.54178$ Å, $\mu = 0.743$ mm⁻¹, $F(000) = 288$, $T = 296$ K. $R(F) = 0.045$ for 859 unique observed reflexions. The benzene ring is significantly distorted, the C–C bond lengths varying from 1.364 (2) to 1.388 (3) Å, and the internal bond angle of the ring being 122.9 (2)° at the F-substituted position. The C–F bond length is 1.358 (3) Å. The molecules form hydrogen-bonded dimers, and they are stacked along the *b* axis. The shortest intermolecular F...F contact is 3.146 (2) Å.

Introduction. The benzene ring is usually distorted from $D_{6h}(6/mmm)$ symmetry by the substitution of the H atom with a strongly electronegative atom or group (Domenicano, Murray-Rust & Vaciego, 1983). The significant distortions of the benzene ring in fluorobenzoic acid have been observed in the *p*-substituted isomer (Colapietro, Domenicano & Ceccarini, 1979) and the *o*-substituted isomer (Ferguson & Islam, 1975). The structure of *m*-fluorobenzoic acid has been studied in order that it may be compared with those of the fluorobenzoic acid isomers and other F-substituted aromatic compounds.

Experimental. Transparent plate-like crystal from benzene solution. Crystal 0.1 × 0.1 × 0.3 mm mounted on a Rigaku AFC-5 diffractometer, graphite-monochromated Cu *K*α radiation. Cell parameters refined by least squares with 18 2θ values, 35 <

$2\theta < 50^\circ$. Intensities measured using 2θ - ω scan, scan width $\Delta(\omega) = 0.8^\circ + 0.5^\circ \tan\theta$. 972 reflexions with $2\theta < 120^\circ$, h 0–7, k 0–6, l –26–26, 859 observed with $F_o > 3\sigma(F_o)$. No significant intensity variation for three standard reflexions. No absorption correction. Structure solved by direct methods with *MULTAN78* (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978). Full-matrix least squares with anisotropic thermal parameters for non-H atoms, isotropic parameters for H atoms. H positions determined by difference Fourier synthesis. $\sum w|F_o - kF_c|^2$ minimized with $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + (0.0023F_o)^2$; $R = 0.045$, $R_w = 0.063$. $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.07$. Max. and min. height in final difference Fourier map 0.12 and –0.16 e Å⁻³. Scattering factors from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Discussion. The atomic parameters are listed in Table 1.* The atomic numbering and thermal ellipsoids of the non-H atoms are shown in Fig. 1. Bond lengths and bond angles are given in Table 2. The C–F bond length of 1.358 (3) Å is in good agreement with the lengths of the corresponding bond in other F-substituted benzenes. The C hexagon of the benzene ring is planar within 0.001 Å. However, the bond lengths C(2)–C(3) 1.363 (3) Å and C(4)–C(5) 1.367 (4) Å are significantly

* Lists of atomic parameters for H atoms, anisotropic thermal parameters for non-H atoms and structure factors have been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 39764 (7 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.