

Wolfram Saenger und Hans Hettler

Winklung eines aromatischen Systems durch den sterischen Effekt eines rotationsgehemmten Substituenten: Molekül- und Kristallstruktur von 3-Diisopropylamino-benzisothiazol-1.1-dioxid

Aus dem Max-Planck-Institut für Experimentelle Medizin, Abteilung Chemie, Göttingen

(Eingegangen am 14. Oktober 1968)

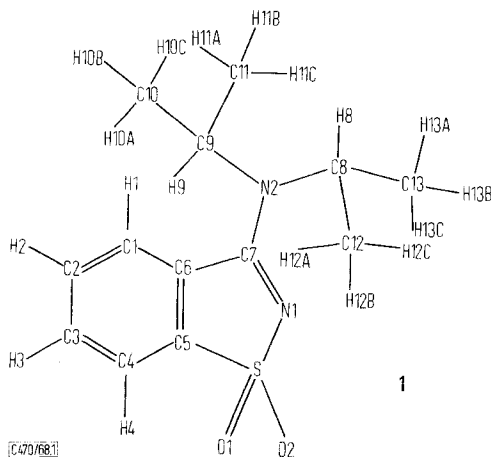
Wie mit dreidimensionalen Röntgendaten gezeigt wird, kristallisiert 3-Diisopropylamino-benzisothiazol-1.1-dioxid in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit der Elementarzelle $a = 14.139 \text{ \AA}$, $b = 11.064 \text{ \AA}$, $c = 17.405 \text{ \AA}$. Die Bestimmung der Lage des Schwefelatoms aus der Patterson-Funktion war zweideutig, da dieses Atom auf der c -Gleitebene liegt. Beide Lösungen führten zu sinnvollen Strukturen, von denen aber nur eine zu $R = 0.046$ verfeinert werden konnte. Die Substituenten um den Aminostickstoff sind planar angeordnet und bilden einen Winkel von $14^\circ 4'$ mit der Isothiazolebene. In dem Bestreben, volle Mesomerie zu erreichen, suchen die Atome des Moleküls sich eben anzuordnen, wobei die zum Aromaten „endo-ständige“ Isopropylgruppe einen Druck auf den Benzolring ausübt, diesen staucht und um $6^\circ 4'$ von der Isothiazolebene wegdrückt: das aromatische System ist gewinkelt.

In 3-Amino-benzisothiazol-1.1-dioxiden wurden Wasserstoffatome durch die Alkylpaare 2 CH_3 , $2 \text{ C}_2\text{H}_5$, $2 \text{ CH}(\text{CH}_3)_2$ an der Aminogruppe reihenweise substituiert. Mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen untersuchten Krüger und Hettler¹⁾ Koaleszenztemperaturen und Rotationsbarrieren der Aminogruppe. Es wurde eine wegen der vorhandenen Amidinmesomerie gehinderte Rotation festgestellt, die stark lösungsmittelabhängig war. Während bei den Substituenten 2 H , 2 CH_3 , $2 \text{ C}_2\text{H}_5$ eine planare Anordnung des Moleküls im Grundzustand angenommen werden konnte, war die Lage der voluminösen Diisopropylaminogruppe nicht vorauszusehen. Da hier außerdem der Lösungsmittelleffekt weniger ins Gewicht fiel, wurde zur Klärung der Geometrie des Moleküls und zur Fundierung der Interpretation der Messungen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Experimentelles

3-Diisopropylamino-benzisothiazol-1.1-dioxid (**1**), Abbild. 1, kristallisiert aus Acetonitril in Form farbloser Prismen, Schmp. 185° .

¹⁾ U. Krüger und H. Hettler, Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.



Abbild. 1. Numerierung der Atome von 3-Diisopropylamino-benzisothiazol-1.1-dioxid (1). Die Bezifferung erfolgte abweichend von der systematischen Nomenklatur,

$\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-N}=\text{C}=\text{NR}_2$, um die kristallographischen Daten straffer diskutieren zu können

Aus Weissenberg-Aufnahmen mit den systematischen Extinktionen $0kl$ und $0k0$ $k = 2n + 1$, $h0l$ und $00l$ $l = 2n + 1$, $hk0$ und $h00$ $h = 2n + 1$, wurde die Raumgruppe des orthorhombischen Gitters zu $Pbca$ (D_{2h}^{15}) mit 8 Molekülen in der Elementarzelle bestimmt. Auf einem automatischen Siemens-Vierkreis-Diffraktometer wurden mit einem Kristall der Abmessungen $0.2 \times 0.3 \times 0.2$ mm, der in Richtung der längsten Ausdehnung (b -Achse) montiert war, die Zelldimensionen zu $a = 14.139 \text{ \AA}$, $b = 11.064 \text{ \AA}$ und $c = 17.405 \text{ \AA}$ ermittelt. Daraus errechnet sich die Kristall-Dichte 1.299 g/cm^3 , die durch Messung nach der Flotationsmethode 1.292 g/cm^3 bestätigt wurde.

Im 5-Wert-Meßverfahren, bei dem jeder Reflex zweimal vom Zählrohr überfahren wird, sammelten wir mit CuK_α -Strahlung 2248 Intensitäten bis zu einem Glanzwinkel $\Theta = 70^\circ$. Die Daten sind Mittelungen aus den beiden Messungen, die für Lorentz-Faktor und Polarisation, nicht aber für Absorption korrigiert wurden. Nach Wilsons²⁾ Methode wurden die gemessenen Intensitäten auf absolute Werte skaliert und ein allgemeiner isotroper Temperaturfaktor ($\beta = 2.94$) berechnet. Es fiel auf, daß Reflexe mit Index $l = 2n + 1$ generell schwächer waren als solche mit $l = 2n$, ein Hinweis darauf, daß ein wesentlicher Teil der Streumasse nahe $y = 1/4$ oder $3/4$ angeordnet sein müßte.

Lösung der Struktur

Die Struktur wurde nach der „Methode des schweren Atoms“ gelöst. In der Patterson-Synthese³⁾ deutete ein Vektor bei $x = y = 0$, $z = 1/2$ vom halben Gewicht des Nullpunktvektors darauf, daß etwa die Hälfte der Streumasse in der Elementarzelle

²⁾ A. J. C. Wilson, Nature [London] **150**, 152 (1942).

³⁾ Fourier-Programm von A. Zalkin (UCLA), in der Version von R. Shiono (Pittsburgh).

(wie sich später herausstellte S, N2, C7, C9 und C12) nahe der *c*-Gleitebene angeordnet war. Da auch das Schwefelatom fast auf dieser Ebene lag, konnten seine Koordinaten nur zweideutig ermittelt werden ($x=0.08$, $y=0.25$, $z=0.102$ und $x=0.08$, $y=0.25$, $z=0.148$). Die tetraedrische Ausrichtung der Liganden um das Schwefelatom war aus der Patterson-Funktion ersichtlich und für beide Möglichkeiten gleich. Die zwei Tetraeder wurden zur Phasenbestimmung in je eine Berechnung einer Fourier-Synthese eingegeben; an Hand der Elektronendichteverteilungen konnten zwei Modelle konstruiert werden, die außer den Protonen alle Atome in chemisch-strukturell sinnvoller Anordnung enthielten. Bei der Strukturfaktorberechnung⁴⁾ mit den Parametern dieser Atome wurde klar, daß nur Modell 2 richtig sein konnte — die *R*-Faktoren ($R = \frac{\sum |F_o - kF_c|}{\sum |F_o|}$) für beide Fälle waren 0.58 und 0.17. Dieses Modell konnte in je zwei isotropen und anisotropen Vollmatrix-Cyclen nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Anwendung des Hughes' Bewichtungsschemas und Ausschluß aller unbeobachteten Reflexe bis auf einen *R*-Faktor von 0.083 verfeinert und einer darauffolgenden Differenz-Fourier-Synthese die Lageparameter aller Protonen entnommen werden.

In einem letzten Verfeinerungszyclus wurden den Protonen die isotropen Temperaturfaktoren der Atome zugeordnet, an die sie gebunden waren. Bei einer Variation aller Atomparameter der schweren Atome und der Lageparameter der Methin- und aromatischen Protonen reduzierte sich der *R*-Faktor auf 0.046.

Resultate

In den Tabellen 1 und 2 sind die Koordinaten der Atome in Fraktionen der Gitterkonstanten und die anisotropen Temperaturfaktoren verzeichnet. Die eingeklammerten Ziffern geben die Standardabweichungen in der letzten Dezimalstelle an. Die Bezifferung der Atome kann Abbild. 1 entnommen werden.

Die Atome des Isothiazolsystems (S, N1, C7, C6, C5 und N2) haben die niedrigsten, die Sauerstoffatome O1 und O2 und die Methylkohlenstoffatome C10, C11, C12, C13 die höchsten Temperaturparameter, während die Daten für den Benzolring — C1, C2, C3 und C4 — und die Atome C8, C9 zwischen diesen Werten liegen. Diese Verteilung der Temperaturparameter läßt darauf schließen, daß das Molekül Schwingungen um den Isothiazolring als Mittelpunkt ausführt. Eine Analyse dieser Bewegungen wurde nicht berechnet.

Tab. 3 zeigt die *R*-Faktoren in Abhängigkeit von $\sin\Theta$ und verschiedenen Index-Kombinationen. Die *R*-Werte sind bis zu hohen Glanzwinkeln 2Θ konstant, zeigen dagegen bei der gerade-ungeraden Verteilung einen Gang. Bei ungeradem Index 1-GGU, GUU, UGU, UUU (*G* steht für gerade, *U* für ungerade) sind die Faktoren um etwa 20% größer als bei geradem Index 1, eine Folge der am Ende des experimentellen Teils erwähnten Intensitätsverteilung und des angewandten Hughes' Bewichtungsschemas, das vor allem stärkere Intensitäten berücksichtigt.

⁴⁾ Programm ORFLS, a FORTRAN crystallographic least-squares program von *W. R. Busing, K. O. Martin* und *H. A. Levy* (Oak Ridge).

Tab. 1. Atomkoordinaten in Fraktionen der Gitterkonstanten. Klammerausdrücke geben Standardabweichungen in der letzten Dezimalstelle an

Atom	x	y	z
S	0.08092 (4)	0.25136 (5)	0.14885 (3)
N1	.16995(14)	.29639(20)	.09818(10)
N2	.32884(13)	.26547(18)	.08076(10)
O1	.01358(14)	.18680(21)	.10268(10)
O2	.04382(13)	.34911(18)	.19390(11)
C1	.29784(18)	.06279(25)	.21434(14)
C2	.26199(21)	-- .01840(27)	.26792(15)
C3	.16842(21)	-- .01762(27)	.28923(15)
C4	.10771(19)	.06560(24)	.25729(13)
C5	.14376(16)	.14785(20)	.20545(11)
C6	.23792(16)	.14979(21)	.18286(11)
C7	.24899(16)	.24155(20)	.11852(12)
C8	.32687(17)	.33024(24)	.00506(12)
C9	.42426(17)	.22952(27)	.10925(14)
C10	.49360(22)	.33466(31)	.10803(16)
C11	.46144(19)	.12179(27)	.06393(16)
C12	.30498(25)	.46362(28)	.01357(18)
C13	.26618(22)	.26702(28)	-- .05381(15)
H1	.36282(25)	.05083(31)	.19390(20)
H2	.29912(28)	-- .07946(37)	.28575(20)
H3	.14546(27)	-- .06986(34)	.33112(20)
H4	.03854(25)	.07058(32)	.26154(19)
H8	.38874(25)	.32544(31)	-- .00671(17)
H9	.41531(25)	.20843(33)	.16704(19)
H10A	.452	.407	.128
B	.525	.351	.053
C	.550	.332	.147
H11A	.468	.138	.004
B	.525	.088	.085
C	.417	.0445	.072
H12A	.234	.483	.020
B	.343	.511	.057
C	.322	.504	-- .041
H13A	.198	.272	-- .033
B	.275	.304	-- .110
C	.285	.175	-- .063

Diskussion

Aus der Sicht des organischen Chemikers müßten die Atome des Benzisothiazol-systems eben angeordnet, die Diisopropylaminogruppe wegen der Amidinresonanz koplanar mit dem aromatischen System sein, falls es die sterischen Gegebenheiten zuließen. Die Geometrie des Moleküls soll diskutiert werden.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate⁵⁾ wurden durch Benzol- und Isothiazol-ringe, die Benzisothiazolgruppe und das Stickstoffatom N2 mit seinen drei Substituenten die Ebenen ermittelt, deren Gleichungen nebst Abweichungen der Atomlagen von der planaren Anordnung in Tab. 4 verzeichnet sind.

⁵⁾ V. Schomaker, J. Waser, R. E. Marsh und G. Bergman, Acta crystallogr. [Copenhagen] **12**, 600 (1959).

Tab. 2. Temperaturparameter nach $\exp(-h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})$

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S	.00241 (5)	.00702(10)	.00253 (3)	.00045 (3)	.00005 (2)	.00042 (3)
N1	.00316(13)	.00749(25)	.00271 (7)	.00078(13)	.00048 (7)	.00098(10)
N2	.00302(13)	.00643(23)	.00236 (7)	.00041(12)	.00036 (7)	.00027 (9)
O1	.00429(13)	.01227(27)	.00353 (8)	-.00099(14)	.00144 (7)	.00060(11)
O2	.00422(12)	.00869(23)	.00436 (8)	.00173(12)	.00136 (8)	.00005(10)
C1	.00366(17)	.00810(29)	.00306 (9)	.00072(17)	.00015(10)	.00088(13)
C2	.00517(20)	.00858(33)	.00308(10)	.00091(19)	-.00004(10)	.00130(14)
C3	.00542(21)	.00899(32)	.00305 (9)	-.00013(19)	.00049(11)	.00163(14)
C4	.00386(16)	.00885(29)	.00257 (9)	-.00038(18)	.00043 (9)	.00058(13)
C5	.00295(14)	.00632(25)	.00206 (7)	.00009(13)	-.00021 (8)	-.00024(10)
C6	.00334(15)	.00631(25)	.00201 (7)	.00004(14)	.00065 (8)	-.00026(10)
C7	.00279(16)	.00606(26)	.00213 (7)	.00042(14)	.00032(10)	-.00011(10)
C8	.00407(15)	.00599(26)	.00245 (8)	.00037(14)	.00064 (9)	.00056(11)
C9	.00306(17)	.00861(29)	.00282(10)	.00036(16)	.00026 (9)	.00033(12)
C10	.00419(19)	.01191(39)	.00377(13)	-.00155(21)	.00026(11)	-.00106(16)
C11	.00408(17)	.00943(33)	.00369(11)	.00206(18)	.00039(11)	.00074(15)
C12	.00723(22)	.00634(31)	.00452(12)	.00088(20)	.00153(14)	.00080(15)
C13	.00647(22)	.00981(33)	.00247 (9)	-.00087(21)	.00013(11)	.00062(14)
H1	.00430	.00700	.00280			
H2	.00510	.00830	.00330			
H3	.00490	.00800	.00320			
H4	.00440	.00730	.00290			
H8	.00380	.00620	.00250			
H9	.00420	.00680	.00280			
H10	.00540	.00890	.00360	gleiche Werte für H10A, H10B, H10C		
H11	.00480	.00780	.00310	gleiche Werte für H11A, H11B, H11C		
H12	.00590	.00960	.00390	gleiche Werte für H12A, H12B, H12C		
H13	.00510	.00830	.00340	gleiche Werte für H13A, H13B, H13C		

Tab. 3. Analyse der R -Faktoren ($R = \sum |F_o - kF_c| / \sum |F_o|$) in Abhängigkeit von $\sin\Theta$ und verschiedenen Index-Kombinationen (G = gerade, U = ungerade, N = Anzahl der Reflexe)

$\sin\Theta$	N	R		N	R		N	R
0 --0.1	1	.068	hkl	1512	.045	GGG	317	.047
0.1 --0.2	15	.119	hk0	54	.040	GGU	208	.056
0.2 --0.3	56	.054	0kl	76	.052	GUG	219	.036
0.3 --0.4	111	.042	h0l	109	.049	UGG	263	.042
0.4 --0.5	176	.041	h00	6	.048	GUU	185	.054
0.5 --0.6	246	.042	0k0	4	.064	UGU	202	.056
0.6 --0.7	345	.038	00l	10	.049	UUG	222	.041
0.7 --0.8	402	.044				UUU	215	.048
0.8 --0.9	340	.048						
0.9 --1.0	139	.057						
gesamt	1831	.046						

Die Atome der Benzol- und Isothiazolringe liegen praktisch auf Ebenen, die aber nicht parallel sind: das aromatische System ist um $6^\circ 4'$ gewinkelt!

Die Isothiazolebene steht fast normal zur Verbindungslinie der Sauerstoffatome O1—O2 und ist um $14^\circ 4'$ gegen die Ebene, die durch den Stickstoff N2 und seine drei Substituenten gelegt werden kann — die Atomanordnung um N2 ist nicht pyramidal — geneigt.

Tab. 4. Gleichungen der Ebenen, die nach der Methode der kleinsten Quadrate⁵⁾ durch verschiedene Teile des Aromaten gelegt wurden:

$Ax + By + Cz = 1$, wobei x, y, z Koordinaten in Fraktionen der Zellkonstanten sind

Ebene durch Atome	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
α) C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, N1, S	0.7113	1.8753	3.1228
β) C1, C2, C3, C4, C5, C6	0.7308	1.6953	3.1395
γ) C5, C6, C7, N1, S	0.6566	2.0146	2.9599
δ) N2, C7, C8, C9	0.3071	2.6876	2.3109

Abstände der Atome von den Ebenen, die durch die mit + markierten Atome definiert sind:

Atom	Ebene			
	α)	β)	γ)	δ)
S	-0.0246 +	-0.1955	0.0005 +	
O1	-1.2673		-1.2259	
O2	1.1560		1.2068	
N1	-0.0662 +	-0.2685	-0.0026 +	
N2	-0.0637		-0.0403	0.0041 +
C1	-0.0042 +	-0.0122 +	-0.1716	
C2	-0.0456 +	0.0058 +	-0.2841	
C3	-0.0398 +	0.0052 +	-0.2714	
C4	0.0122 +	-0.0095 +	-0.1403	
C5	0.0837 +	0.0029 +	0.0015 +	
C6	0.0839 +	0.0078 +	-0.0030 +	
C7	0.0008 +	-0.1503	0.0037 +	-0.0015 +
C8	-0.5254		-0.4145	-0.0013 +
C9	0.2909		0.2537	-0.0013 +
C10	1.2538			1.0825
C11	-0.9671			-1.3795
C12	0.5107			1.3360
C13	-1.8965			-1.1697

Abbild. 2 zeigt die Konformation der Isopropylreste; die kernzugewandte „endo-ständige“ Gruppe ist so gedreht, daß das Methinproton H9 dem aromatischen Proton H1 zugekehrt ist, während die sperrigen Methylreste vom Benzolring weg-ragen. Die „exo-ständige“ Isopropylgruppe steht zur „endo-ständigen“ auf Lücke; das Methinproton H8 liegt den beiden Methylresten C10 und C11 gegenüber, die Gruppen C12 und C13 flankieren den Isothiazolring.

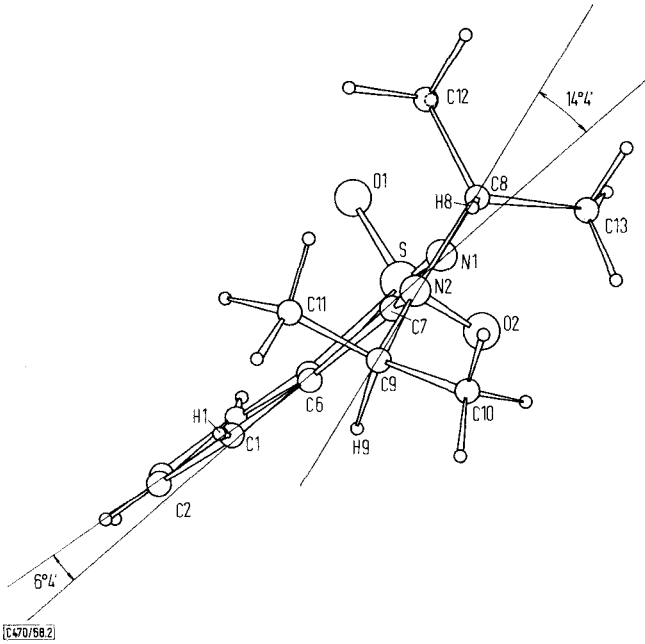
In den Abbildungen 3 und 4 sind die Bindungsabstände und -winkel im Molekül und in Tab. 5 ihre Standardabweichungen⁶⁾ angegeben.

In der Diisopropylaminogruppe sind die C—C-Bindungen mit ca. 1.52 Å — wohl als Folge von Oszillationen — um etwa 0.02 Å im Vergleich zu aliphatischen Bindungslängen⁷⁾ (1.54 Å) verkürzt⁸⁾, während die C—N-Bindungen (1.50 und 1.49 Å) offenbar wegen sterischer Abstoßung der Methylgruppen voneinander um etwa 0.03 Å gegenüber Literaturwerten (1.47 Å) gestreckt sind.

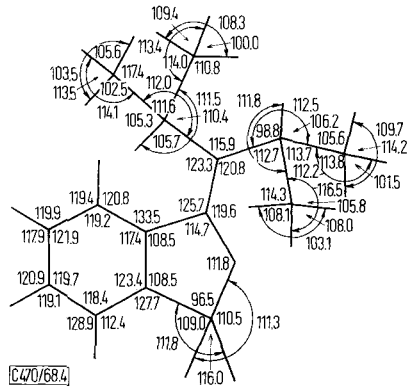
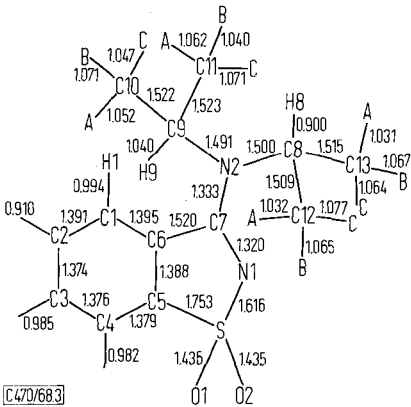
⁶⁾ Program ORFFE, a crystallographic function and error program, Autoren s. l. c.⁴⁾

⁷⁾ „Interatomic Distances“. The chem. Soc. London, Burlington House W. 1, 1958.

⁸⁾ D. W. J. Cruickshank, Acta crystallogr. [Copenhagen] 9, 757 (1956).



Abbild. 2. Projektion des 3-Diisopropylamino-benzisothiazol-1,1-dioxid-Moleküls auf eine beliebige Ebene, um die Winkelung der verschiedenen Ebenen im Molekül zueinander und die Konformation der Isopropylgruppen darzustellen



Abbild. 3 und 4. Bindungsabstände und -winkel, in Å und Grad angeben. Die Zeichnungen sind nicht maßstabgerecht. Die Protonen an C10, C11, C12, C13 wurden, um Platz zu sparen, nur mit A, B, C statt H10A, H10B, H10C etc. wie in Tab. 1 bezeichnet. Die Atombezeichnungen sind in Abbild. 4 weggelassen, sie sind analog zu Abbild. 3 zu denken

Die Doppelbindung C7=N1 ist nicht fixiert, wie in Abbild. 1 angegeben, sondern in das Amidinsystem einbezogen. Ideale Konjugation ist allerdings nicht möglich,



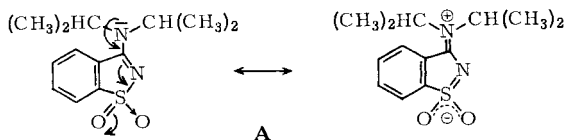
da die voluminöse Diisopropylaminogruppe aus sterischen Gründen aus der Isothiazolebene um ca. 14° herausgedreht ist, obwohl, wie schon erwähnt, die Isopropylgruppen so günstig konformiert sind, daß die Protonen H1 und H9 als kleinste Atomgruppen einander gegenüberliegen. Die Bindungslängen C7—N2 und C7—N1 sind mit 1.333 Å und 1.320 Å wohl als Folge der Verdrillung oder einer schwächeren Beteiligung der polaren Resonanzstruktur an der Konjugation leicht verschieden. Die von anderen Autoren gefundenen Bindungsabstände in Amidinsystemen werden für Aminoguanidinhydrochlorid⁹⁾, Methylguanidinnitrat¹⁰⁾ und Diazomethan⁷⁾ übereinstimmend mit 1.32 bis 1.33 Å für beide C—N-Bindungen angegeben.

Tab. 5. Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel

Bindungslängen	
S—O, S—N, S—C	0.002 Å
C—N	0.003 Å
C—C aromatisch	0.038 Å
C—C aliphatisch	0.004 Å
C—H	0.037 Å
Bindungswinkel	
S als Scheitel	0.10°
C—C—S, S—N—C	0.15°
C—C—N N—C—N	0.2°
C—C—C aromatisch	0.2°
C—C—C aliphatisch	0.4°
C—C—H	3°

Die Daten für den Benzisothiazolrest können sehr gut mit denen für Saccharin¹¹⁾, in dem lediglich die Diisopropylamingruppe durch eine Säureamidfunktion ersetzt ist, verglichen werden.

Die sehr symmetrischen S—O1- und S—O2-Abstände sind mit 1.435 Å bei **1** gegenüber Saccharin (1.428 Å) leicht vergrößert, N1—S aber mit 1.616 Å um 0.05 Å, im Vergleich zu einer N—S-Einfachbindung¹²⁾, gar um 0.12 Å verkürzt. Bei **1** findet nicht nur Amidinmesomerie, sondern Konjugation mit der Aminogruppe als Elektronendonator und der Sulfongruppe als -Acceptor statt (A), während bei Saccharin Säureamidsauerstoff und Sulfongruppe in Konkurrenz um das einsame Elektronenpaar am Stickstoff stehen.



Die C5—S-Bindung ist bei **1** und Saccharin ähnlich lang (1.753 bzw. 1.761 Å) und deutlich kürzer als die C—S-Einfachbindung in Dimethylsulfon⁷⁾ oder *o*-Hydroxyphenylmethansulfonsäure-sulton¹³⁾ (1.80 und 1.791 Å).

⁹⁾ J. H. Bryden, Acta crystallogr. [Copenhagen] **10**, 667 (1957).

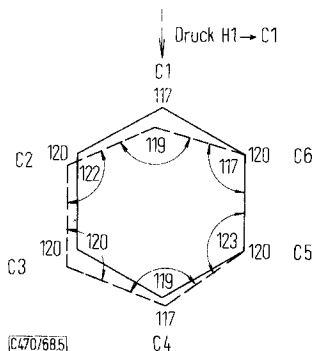
¹⁰⁾ R. M. Curtis und R. A. Pasternak, Acta crystallogr. [Copenhagen] **8**, 675 (1955).

¹¹⁾ J. C. J. Bart, J. chem. Soc. [London] **B 1968**, 376.

¹²⁾ T. Jordan, W. Smith, L. L. Lohr und W. N. Lipscomb, J. Amer. chem. Soc. **85**, 846 (1963).

¹³⁾ E. B. Fleischer, E. T. Kaiser, P. Langford, S. Hawkinson, A. Stone und R. Dewar, Chem. Commun. **1967**, 197.

Die Bindungslängen in den Benzolkernen der beiden Moleküle sind, außer den fast identischen C3–C4-Abständen, kaum miteinander zu vergleichen. Bart¹¹⁾ hatte festgestellt, daß sich allgemein Bindungslängen in anellierten 5- und 6-Ringsystemen nicht in Beziehung bringen lassen, daß aber in den Benzolkernen die Innenwinkel an C1 und C4, wahrscheinlich wegen Ringspannungen, fast immer mit 117° um 2–4° kleiner sind als die Innenwinkel an C2, C3, C5, C6, die etwa 120–121° betragen. Man kann annehmen, daß durch das Bestreben des Moleküls **1**, weitgehende Mesomerie und damit Planarität zu erreichen, von der „endo-ständigen“ Isopropylgruppe über die Protonen H1 und H9 ein Druck auf den Aromaten ausgeübt wird, dessen Kraftkomponenten parallel und senkrecht zum Benzolkern wirken. Die senkrechte Komponente verursacht die Winkelung des Benzisothiazolsystems um 6°4' (Saccharin ist fast planar). Durch die parallele Kraftkomponente, deren Vektor in Richtung H1 → C1 zeigt, wird der 6-Ring gestaucht; dabei werden die Innenwinkel an C1 und C5 um etwa 1 und 3° gespreizt, an C6 um 3° verkleinert, während sie an C2, C3 und C4 nur geringfügig verändert werden (Abbild. 5).



Abbild. 5. Stauchung des Benzolrings in **1**, wiedergegeben durch die gestrichelte Linie; die ausgezogene Linie stellt die Geometrie des Benzolrings in Saccharin dar

Um dem Druck auszuweichen, ist außerdem C6–C1 zur längsten Bindung im Benzolkern von **1** auf 1.395 Å gedehnt und C6–C7 auf 1.520 Å gegenüber 1.480 Å in Saccharin geweitet, hat also kaum noch Doppelbindungscharakter.

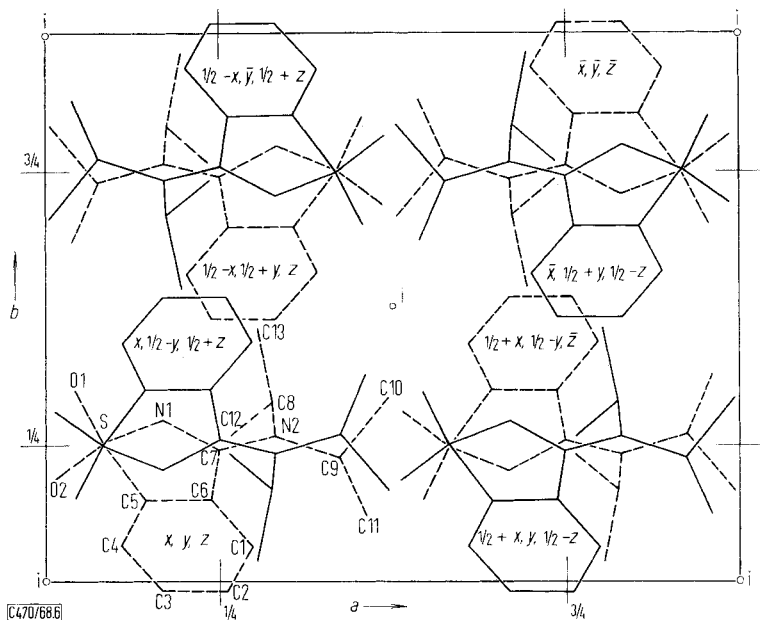
Analog sind gegenüber entsprechenden Winkeln in Saccharin C5–C6–C7 um 4.1° gestaucht, C1–C6–C7 um 6.9° gespreizt und C6–C7–N2, C7–N2–C9 über den sp²-Hybridwinkel 120° hinaus auf 125.1 bzw. 123.3° geweitet, um dem Druck der „endo-ständigen“ Isopropylgruppe auf den Benzolkern nachzugeben.

Es ist bemerkenswert, daß wohl aus demselben Grund und auch, um 120° möglichst nahe zu kommen, im Isothiazolring C6–C7–N1 gegenüber Saccharin um 4.9° vergrößert ist. Eine Spreizung dieses Winkels muß eine Verkleinerung von C7–N1–S und Weitung von C5–S–N1 zur Folge haben. Die genannten Winkel sind, wie vorausgesagt, im Vergleich zu Saccharin um 3.8 bzw. 3.2° verändert. S–C5–C6, C5–S–O1, C5–S–O2, O1–S–O2, N1–S–O1 und N1–S–O2 werden durch die

sterischen Spannungen kaum beeinflusst und weichen von den entsprechenden Winkeln in Saccharin nur geringfügig ab. Die Winkel der Substituententetraeder um die beiden tertiären Kohlenstoffatome der Diisopropylaminogruppe sind nur wenig im Vergleich zum Idealfall aufgeweitet.

Packung der Moleküle in der Elementarzelle

In Abbild. 6 sind die Atomlagen der 8 Moleküle in der Elementarzelle auf 001 projiziert.



Abbild. 6. Projektion der Elementarzelle auf 001. Die Protonen sind nicht gezeichnet. Die *c*-Gleitebene steht senkrecht zur Papierebene in $y = 1/4$ und $3/4$, die Inversionszentren i sind in $0, 0, 0$ und $1/2, 1/2, 0$

Die Moleküle liegen je paarweise übereinander, die gestrichelt gezeichneten bei z und \bar{z} , die voll gezeichneten durch die *c*-Gleitebenen in $y = 1/4$ und $3/4$ verschoben bei $1/2 + z$ und $1/2 - z$.

Die gebrochen gezeichneten Aromatenebenen sind um etwa 45° gegen 010 geneigt und fast parallel zur *a*-Achse, die Benzolkerne zeigen auf den Betrachter zu. Bei den voll gezeichneten Molekülen zeigen die Benzolkerne vom Betrachter weg, die Aromatenebenen sind um 135° gegen 010 geneigt. Die Moleküle in y und $1/2 + y$, y und $1/2 - y$ sind durch die *b*-Gleitebenen in $a = 1/4$ und $3/4$ ineinander überzuführen, die in x und $1/2 + x$, \bar{x} und $1/2 - x$ durch die *a*-Gleitebenen in $c = 1/4$ und $3/4$. Entlang *a* gesehen, liegen die Aromaten fischgrätartig angeordnet. Es wird deutlich, wie sich die Streumasse nahe der *c*-Gleitebene drängt. S, C7, C12, N2, C9 liegen in Positionen, die maximal 0.24 \AA Abstand von dieser Ebene haben. Besonders das Schwefelatom

liegt fast auf der Gleitebene und dies verursacht die Zweideutigkeit bei der Interpretation der Patterson-Synthese. Das Stickstoffatom N1 wäre zwar in der Lage,

Tab. 6. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren, mit 10 multipliziert

Table with 20 columns (H, K, L, F OBS, F CAL) and 20 rows of numerical data. The table lists observed and calculated structure factors for various Miller indices (H, K, L).

Tabelle 6 (Fortsetzung)

h	k	l	h.k.l	FCAL	h	k	l	h.k.l	FCAL	h	k	l	h.k.l	FCAL	h	k	l	h.k.l	FCAL	h	k	l	h.k.l	FCAL										
1	1	23	173	-1104	7	5	10	72	-710	7	5	5	51	-777	9	6	11	59	-52	13	5	0	393	337	11	4	1	139	137	12	5	10	75	-75
7	1	14	179	113	7	9	11	55	59	7	7	6	109	-819	9	6	12	167	167	10	5	2	149	144	11	4	16	85	65	17	5	11	67	-65
7	1	15	184	486	7	9	12	63	126	7	7	7	171	-843	9	6	13	185	-791	10	5	2	202	-221	11	4	17	94	67	17	5	12	89	-87
7	1	16	178	117	7	10	2	151	-150	7	9	8	148	-92	9	6	14	59	-68	10	5	2	183	-199	11	4	1	139	-121	12	5	10	77	-75
7	1	17	171	77	7	10	3	142	-195	7	9	9	159	-499	9	6	15	121	-118	10	5	2	192	118	11	4	2	105	-102	12	5	10	78	-76
7	1	18	159	-91	7	10	4	134	-140	7	11	11	171	-81	9	6	16	102	-96	10	5	2	201	96	11	4	3	117	114	12	5	10	79	-77
7	1	19	145	-105	7	11	1	125	-185	7	11	12	183	-63	9	6	17	128	-118	10	5	2	210	56	11	4	4	129	126	12	5	10	80	-78
7	1	20	128	-120	7	11	2	116	-224	7	11	13	195	-45	9	6	18	156	-146	10	5	2	219	15	11	4	5	141	138	12	5	10	81	-79
7	1	21	111	-134	7	11	3	107	-263	7	11	14	207	-27	9	6	19	184	-174	10	5	2	228	105	11	4	6	153	150	12	5	10	82	-80
7	1	22	95	-148	7	11	4	98	-302	7	11	15	219	-7	9	6	20	212	-202	10	5	2	237	154	11	4	7	165	162	12	5	10	83	-81
7	1	23	81	-162	7	11	5	89	-341	7	11	16	231	21	9	6	21	240	-230	10	5	2	246	203	11	4	8	177	174	12	5	10	84	-82
7	1	24	69	-176	7	11	6	80	-380	7	11	17	243	65	9	6	22	258	-248	10	5	2	254	251	11	4	9	189	186	12	5	10	85	-83
7	1	25	59	-190	7	11	7	71	-419	7	11	18	255	109	9	6	23	276	-266	10	5	2	262	300	11	4	10	201	198	12	5	10	86	-84
7	1	26	51	-203	7	11	8	62	-458	7	11	19	267	153	9	6	24	294	-284	10	5	2	270	349	11	4	11	213	210	12	5	10	87	-85
7	1	27	44	-216	7	11	9	53	-497	7	11	20	279	207	9	6	25	312	-302	10	5	2	278	408	11	4	12	225	222	12	5	10	88	-86
7	1	28	38	-229	7	11	10	44	-536	7	11	21	291	261	9	6	26	330	-320	10	5	2	286	467	11	4	13	239	236	12	5	10	89	-87
7	1	29	33	-242	7	11	11	35	-575	7	11	22	303	315	9	6	27	348	-338	10	5	2	294	526	11	4	14	253	250	12	5	10	90	-88
7	1	30	29	-255	7	11	12	26	-614	7	11	23	315	369	9	6	28	366	-356	10	5	2	302	585	11	4	15	267	264	12	5	10	91	-89
7	1	31	25	-268	7	11	13	17	-653	7	11	24	327	423	9	6	29	384	-374	10	5	2	310	644	11	4	16	281	278	12	5	10	92	-90
7	1	32	21	-281	7	11	14	8	-692	7	11	25	339	477	9	6	30	402	-392	10	5	2	318	703	11	4	17	295	292	12	5	10	93	-91
7	1	33	18	-294	7	11	15	-1	-731	7	11	26	351	531	9	6	31	420	-410	10	5	2	326	762	11	4	18	309	306	12	5	10	94	-92
7	1	34	15	-307	7	11	16	-10	-770	7	11	27	363	585	9	6	32	438	-428	10	5	2	334	821	11	4	19	327	324	12	5	10	95	-93
7	1	35	13	-320	7	11	17	-19	-809	7	11	28	375	639	9	6	33	456	-448	10	5	2	342	880	11	4	20	345	342	12	5	10	96	-94
7	1	36	11	-333	7	11	18	-28	-848	7	11	29	387	693	9	6	34	474	-468	10	5	2	350	939	11	4	21	363	360	12	5	10	97	-95
7	1	37	9	-346	7	11	19	-37	-887	7	11	30	399	747	9	6	35	492	-488	10	5	2	358	998	11	4	22	381	378	12	5	10	98	-96
7	1	38	7	-359	7	11	20	-46	-926	7	11	31	411	801	9	6	36	510	-508	10	5	2	366	1057	11	4	23	399	396	12	5	10	99	-97
7	1	39	5	-372	7	11	21	-55	-965	7	11	32	423	855	9	6	37	528	-528	10	5	2	374	1116	11	4	24	417	414	12	5	10	100	-98
7	1	40	3	-385	7	11	22	-64	-1004	7	11	33	435	909	9	6	38	546	-546	10	5	2	382	1175	11	4	25	435	432	12	5	10	101	-99
7	1	41	1	-398	7	11	23	-73	-1043	7	11	34	447	963	9	6	39	564	-564	10	5	2	390	1234	11	4	26	453	450	12	5	10	102	-100
7	1	42	0	-411	7	11	24	-82	-1082	7	11	35	459	1017	9	6	40	582	-582	10	5	2	398	1293	11	4	27	471	468	12	5	10	103	-101
7	1	43	0	-424	7	11	25	-91	-1121	7	11	36	471	1071	9	6	41	600	-600	10	5	2	406	1352	11	4	28	489	486	12	5	10	104	-102
7	1	44	0	-437	7	11	26	-100	-1160	7	11	37	483	1125	9	6	42	618	-618	10	5	2	414	1411	11	4	29	507	504	12	5	10	105	-103
7	1	45	0	-450	7	11	27	-109	-1200	7	11	38	495	1179	9	6	43	636	-636	10	5	2	422	1470	11	4	30	525	522	12	5	10	106	-104
7	1	46	0	-463	7	11	28	-118	-1240	7	11	39	507	1233	9	6	44	654	-654	10	5	2	430	1529	11	4	31	543	540	12	5	10	107	-105
7	1	47	0	-476	7	11	29	-127	-1280	7	11	40	519	1287	9	6	45	672	-672	10	5	2	438	1588	11	4	32	561	558	12	5	10	108	-106
7	1	48	0	-489	7	11	30	-136	-1320	7	11	41	531	1341	9	6	46	690	-690	10	5	2	446	1647	11	4	33	579	576	12	5	10	109	-107
7	1	49	0	-502	7	11	31	-145	-1360	7	11	42	543	1395	9	6	47	708	-708	10	5	2	454	1706	11	4	34	597	594	12	5	10	110	-108
7	1	50	0	-515	7	11	32	-154	-1400	7	11	43	555	1449	9	6	48	726	-726	10	5	2	462	1765	11	4	35	615	612	12	5	10	111	-109
7	1	51	0	-528	7	11	33	-163	-1440	7	11	44	567	1503	9	6	49	744	-744	10	5	2	470	1824	11	4	36	633	630	12	5	10	112	-110
7	1	52	0	-541	7	11	34	-172	-1480	7	11	45	579	1557	9	6	50	762	-762	10	5	2	478	1883	11	4	37	651	648	12	5	10	113	-111
7	1	53	0	-554	7	11	35	-181	-1520	7	11	46	591	1611	9	6	51	780	-780	10	5	2	486	1942	11	4	38	669	666	12	5	10	114	-112
7	1	54	0	-567	7	11	36	-190	-1560	7	11	47	603	1665	9	6	52	798	-798	10	5	2	494	2001	11	4	39	687	684	12	5	10	115	-113
7	1	55	0	-580	7	11	37	-199	-1600	7	11	48	615	1719	9	6	53	816	-816	10	5	2	502	2060	11	4	40	705	702	12	5	10	116	-114
7	1	56	0	-593	7	11	38	-208	-1640	7	11	49	627	1773	9	6	54	834	-834	10	5	2	510	2119	11	4	41	723	720	12	5	10	117	-115
7	1	57	0	-606	7	11	39	-217	-1680	7	11	50	639	1827	9	6	55	852	-852	10	5	2	518	2178	11	4	42	741	738	12	5	10	118	-116
7	1	58	0	-619	7	11	40	-226	-1720	7	11	51	651	1881	9	6	56	870	-870	10	5	2	526	2237	11	4	43	759	756	12	5	10	119	-117
7	1	59	0	-632	7	11	41	-235	-1760	7	11	52	663	1935	9	6	57	888	-888	10	5	2	534	2296	11	4	44	777	774	12	5	10	120	-118
7	1	60	0	-645	7	11	42	-244	-1800	7	11	53	675	1989	9	6	58	906	-906	10	5	2	542	23										