Chem. Ber. 102, 3632-3636 (1969)

## Hans Burzlaff und Isao Kawada

# Die Kristallstruktur von 2.6-Dimethyl-4-[3-cyan-cyclopentadienyliden]-thiopyran

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg und dem Mineralogischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 5. Mai 1969)

#### 

Die Kristallstruktur von 2.6-Dimethyl-4-[3-cyan-cyclopentadienyliden]-thiopyran (1) wurde mit Hilfe der Schweratom-Methode aufgeklärt. Die Substanz kristallisiert in der Raumgruppe Fdd2, die Gitterkonstanten sind  $a_0 = 33.39$  Å,  $b_0 = 7.26$  Å und  $c_0 = 18.28$  Å.

Das 2.6-Dimethyl-4-[3-cyan-cyclopentadienyliden]-thiopyran (1) wurde von Seitz<sup>1)</sup> dargestellt. Es ist bislang das einfachste, noch ausreichend stabile Heterosesquifulvalen mit Schwefel als Heteroatom. Im Rahmen der nichtbenzoiden aromatischen Verbindungen dieses Typs war die Kenntnis der Bindungslängen von besonderem Interesse. Sie sollten weitere Informationen über die Elektronendelokalisierung im Sinne der dipolaren Grenzformel (1b) liefern. Ferner konnte die Lage der Nitrilgruppe mit Hilfe spektroskopischer Methoden nicht eindeutig festgelegt werden.

Zur Klärung dieser Frage wurde die vorliegende Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.



Die tiefdunkelroten, tafelförmigen Kristalle ließen wegen der Morphologie rhombische Symmetrie vermuten. An geeigneten Spaltstücken wurde diese Vermutung röntgenographisch bestätigt, als *Laue*-Klasse konnte durch Schwenkaufnahmen mmm gefunden werden.

Die Gitterkonstanten wurden zu  $a_0 = 33.39$  Å,  $b_0 = 7.26$  Å und  $c_0 = 18.28$  Å bestimmt.

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> G. Seitz, Habilitationsschrift, Univ. Marburg/L. 1968. Geeignete Kristalle wurden von Herrn Dr. Seitz zur Verfügung gestellt, ebenso wurde von ihm die Dichte bestimmt.

In Weißenberg-Aufnahmen um die b- und die c-Achse wurden nur Reflexe mit h+k = 2n, k+l = 2n und l+h = 2n beobachtet. Weiter traten (h0l)-Reflexe nur mit h+l = 4n und h, l = 2n auf; (0kl)-Reflexe wurden nur mit k+l = 4n und k, l gerade beobachtet, (hk0)-Reflexe schließlich traten nur mit h, k = 2n auf. Aus diesen Auslöschungen folgt die Raumgruppe Fdd2 eindeutig.

Aus dem Volumen der Einheitszelle und dem Molekulargewicht ergibt sich eine Dichte von  $\rho_{\mathbf{R}} = 1.28$  bei 16 Molekülen in der Zelle. Sie stimmt mit der direkt gefundenen Dichte  $\rho_{exp} = 1.26$  sehr gut überein. Es befindet sich also ein Molekül in der asymmetrischen Einheit der Zelle.

#### Strukturbestimmung

Die Struktur wurde nach der Schweratom-Methode ermittelt. Für die Berechnung der *Patterson*-Funktion standen 801 symmetrisch ungleichwertige Reflexe im Beobachtungsbereich bis 60° zur Verfügung. Die Koordinaten des Schwefelatoms konnten direkt aus der *Patterson*-Funktion bestimmt werden. Eine Strukturfaktorrechnung mit dem Schwefelatom allein ergab einen *R*-Wert von 0.59. Die sich ergebenden Phasen wurden zur Berechnung einer *Fourier*-Synthese verwendet, in der beide Ringe und die Methylgruppen erkennbar waren, dagegen blieb die Lage der Nitrilgruppe unsicher. Nach Wiederholung der Strukturfaktorrechnung unter Verwendung der zusätzlich gefundenen Atome sank der *R*-Wert auf 0.35. In der folgenden *Fourier*-Synthese war auch die Nitrilgruppe eindeutig erkennbar, eine Strukturfaktorrechnung mit allen so ermittelten Atomlagen ergab einen *R*-Wert von 28.5 %.

#### Strukturverfeinerung

Die Verfeinerung der Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt. Nach mehreren Iterationen sank der ungewichtete *R*-Wert auf 8.6%, der gewichtete auf 10.7%, dabei wurden die Koordinaten, isotrope Temperaturfaktoren und Skalenfaktoren für die einzelnen Schichten variiert. In diesem Stadium wurde versucht, mit Hilfe einer Differenzen-Fourier-Synthese die Wasserstoffatome zu finden. Diese zeigte Maxima, die den H-Atomen an den Ringen entsprachen, die Wasserstoffatome an den Methylgruppen waren jedoch nicht lokalisierbar. Dagegen zeigte sich an allen Atomen eine deutliche Anisotropie. Entsprechend ergab die Verfeinerung unter Verwendung isotroper Temperaturfaktoren und Hinzunahme der H-Atome nur eine geringe Erniedrigung der *R*-Werte (Tab. 1b), erst die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren brachte eine erhebliche Verbesserung. Bei diesen Rechnungen wurden die Skalenfaktoren der Schichten nicht zugleich mit den Temperaturfaktorgrößen variiert. Auch nach der Berücksichtigung der Anisotropie waren die H-Atome der Methylgruppen nicht lokalisierbar. Der Einfluß der übrigen Wasserstoffatome auf den *R*-Wert wurde etwas deutlicher.

#### Strukturbeschreibung

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in der Tabelle 1 und den Abbildungen 1 und 2 zusammengefaßt. Abbild. 1 zeigt die Projektion eines Moleküls auf die xz-Ebene der Zelle, die Zahlen in den Kreisen geben y-Werte in n Hundertsteln an. Abbild. 2 enthält alle wichtigen Abstände und Winkel; die gefundenen Werte befinden sich innerhalb der Fehlergrenzen (Tab. 1 d) in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Größen chemisch ähnlicher Substanzen<sup>2</sup>). Die beiden Ringebenen sind um einen Winkel von 4° gegeneinander geneigt.



Abbild. 1. Projektion eines Moleküls auf die xz-Ebene der Zelle. Die Zahlen in den Kreisen geben y-Werte in n Hundertsteln an



Abbild. 2. Struktur von 1 mit allen wichtigen Abständen und Winkeln

Für die Ermöglichung der Messungen und der umfangreichen Rechnungen sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sehr verpflichtet. Herrn Dr. Seitz möchten wir für die

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> Vgl. z. B. H. Shimanouchi, T. Ashida, A. Sasada und M. Kakudo sowie I. Murata und Y. Kitahara, Tetrahedron Letters [London] 1967, 61.

Anregung zu dieser Untersuchung, für die Bereitstellung der Kristalle und die Durchführung der Dichtebestimmung danken. Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. *E. Hellner* für die Förderung dieser Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

Die Messungen der Integralintensitäten wurden mit dem rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometer des Mineralogischen Instituts der Universität Marburg durchgeführt. Es wurde mit Ni-gefilterter Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung im  $\omega$ -scan bis 2  $\vartheta = 120^{\circ}$  gemessen. Der Kristall war etwa quaderförmig mit den Abmessungen 0.20 mm × 0.25 mm × 0.53 mm. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Die Meßwerte stehen auf Anfrage zur Verfügung. Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage TR 4 des Rechenzentrums der Universität Marburg durchgeführt.

Tab. 1

	a) Gitterkon	stanten und Raum	grupp	e
$a_0 = b_0 = c_0 = c_0$	= $33.39 \pm 0.03$ Å = $7.26 \pm 0.01$ Å = $18.28 \pm 0.02$ Å	Fdd 2	ρexp ρR V Z	= 1.26 = 1.28 = 4431 Å <sup>3</sup> = 16
	b) R-Werte			
	<i>R1: R-</i> W <i>R2: R-</i> W	/ert mit allen Refle /ert mit allen Refle	xen u xen g	ngewichtet ewichtet
R 1	R 2 (%)			
28.5	34.9	vor Verfeinerung		
8.6	10.7	Verfeinerung ohne	H-A	tome isotrop
7.8	9.9	mit gefundenen H	-Aton	nen isotrop
6.0	4.6	mit H-Atomen ani	isotro	р
6.6	5.3	ohne H-Atome an	isotro	р

 $\sigma(x)$ Atom х  $\sigma(y)$  $\sigma(z)$ у Ζ s 0.3813 0.1762 0.0001 0.0003 0.2500 0.0001 C10.2189 0.0002 0.4615 0.0009 0.2914 0.0004 C20.0002 0.2523 0.5127 0.0010 0.2561 0.0004 0.0002 C30.5162 0.2566 0.0010 0.1786 0.0003 C40.2234 0.0002 0.4603 0.0009 0.13260.0004 C5 0.0002 0.3989 0.1881 0.0010 0.1574 0.0004 C6 0.2158 0.0002 0.4637 0.0011 0.3777 0.0004 C7 0.1540 0.0002 0.3348 0.0009 0.1082 0.0005 C8 0.2914 0.0002 0.5787 0.0009 0.1458 0.0004 C9 0.3280 0.0002 0.6332 0100.0 0.1842 0.0004 C10 0.3555 0.0002 0.6802 0.0009 0.1320 0.0004 C11 0.3379 0.00020.6649 0.0009 0.0604 0.0004 C12 0.2985 0.0002 0.0009 0.5988 0.0691 0.0004 C13 0.3946 0.00020.7419 0.0010 0.1452 0.0004 0.4270 0.0002 0.7899 0.0010 N 0.15510.0005

c) Atomkoordinaten und deren Fehler

d) Lageunsicherheit und Fehler der Abstände und Winkel

Lageunsicherheit eines	S	$\pm 0.003$ Å		Fehler der	Winkel	$C \sim S \sim C$	$\pm 1.2^{\circ}$
Lageunsicherheit eines	С	$\pm$ 0.012 Å				S-C-C	$\pm 2.0^{\circ}$
Lageunsicherheit eines	Ν	$\pm$ 0.012 Å				C - C - C	$\pm 2.5^{\circ}$
						N-C-C	$\pm 4.5^{\circ}$
Fehler der Abstände S	5-0	3 ;	±0.013 Å				

 $C = C = \pm 0.013 \text{ A}$ C = C, C = N  $\pm 0.017 \text{ Å}$ 

e) Winkel zwischen den beiden Ringen 4.0°

1969

hler
deren Fe
oren und
Temperaturfakt
Anisotrope
G

Atom	β11 · 105	σ(β11) • 105	322 · 105	$\sigma(3_{22}) \cdot 10^{5}$	333 · 105	$\sigma(\beta_{33}) \cdot 10^{5}$	â12 · 105	$\sigma(\beta_{12}) \cdot 10^{5}$	B13 · 105	$\sigma(\beta_{13}) \cdot 10^{5}$	β23 · 105	o(323) • 105
s	<b>.</b> 29	-	1683	41	300	6	- 34	8	12	m	43	17
CI	58	9	1144	162	280	26	22	28	10	12	34	60
C2	59	S	939	130	249	20	28	22	16	13	46	62
ü	40	9	770	148	254	21	52	24	11	11	54	56
C4	57	9	1165	164	248	24	ξ	28	8 1	11	40	61
CS	67	9	1243	173	281	24	56	30	8	12	12	59
C6	66	œ	2677	227	249	26	-71	41	29	14	84	81
C1	60	9	1644	188	359	29	- 81	31	29	13	- 180	67
C8	99	9	1027	150	197	21	77	27	11	11	20	55
ව	46	5	1260	175	291	24	14	27	12	11	28	56
C10	61	9	1364	172	283	28	-16	29	23	12	12	60
C11	73	9	1525	194	332	29	-13	29	36	14	88	67
C12	97	7	1898	197	222	23	25	35	10	14	- 70	68
C13	99	9	1833	186	338	27	33	32	25	14	22	69
z	81	9	3295	204	473	28	-182	30	33	13	56	82
												[175/69]