

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 $\rho_R = 1.28$ bei 16 Molekülen in der Zelle. Sie stimmt mit der direkt gefundenen Dichte $\rho_{\text{exp}} = 1.26$ 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%.

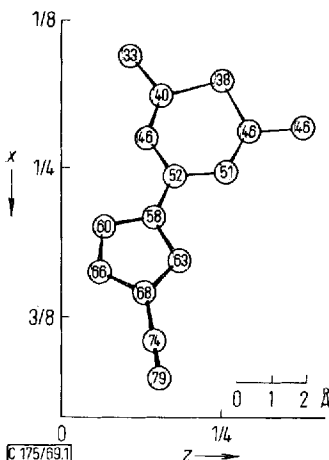
Strukturverfeinerung

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.

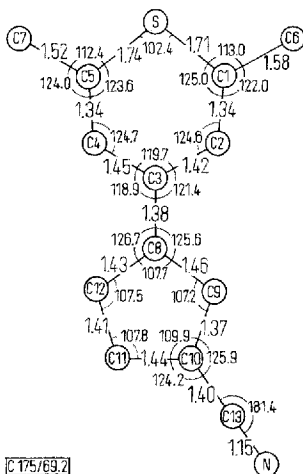
Strukturbeschreibung

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. 1d) in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Größen chemisch ähnlicher Substanzen²⁾. 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

²⁾ 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-gelilterter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung im ω -scan bis $2\theta = 120^\circ$ gemessen. Der Kristall war etwa quaderförmig mit den Abmessungen $0.20 \text{ mm} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.53 \text{ mm}$. 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) Gitterkonstanten und Raumgruppe

$a_0 = 33.39 \pm 0.03 \text{ \AA}$	Fdd 2	$\rho_{\text{exp}} = 1.26$
$b_0 = 7.26 \pm 0.01 \text{ \AA}$		$\rho_{\text{R}} = 1.28$
$c_0 = 18.28 \pm 0.02 \text{ \AA}$		$V = 4431 \text{ \AA}^3$
		$Z = 16$

b) R-Werte

R1: R-Wert mit allen Reflexen ungewichtet
R2: R-Wert mit allen Reflexen gewichtet

R 1	R 2 (%)	
28.5	34.9	vor Verfeinerung
8.6	10.7	Verfeinerung ohne H-Atome isotrop
7.8	9.9	mit gefundenen H-Atomen isotrop
6.0	4.6	mit H-Atomen anisotrop
6.6	5.3	ohne H-Atome anisotrop

c) Atomkoordinaten und deren Fehler

Atom	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$
S	0.1762	0.0001	0.3813	0.0003	0.2500	0.0001
C1	0.2189	0.0002	0.4615	0.0009	0.2914	0.0004
C2	0.2523	0.0002	0.5127	0.0010	0.2561	0.0004
C3	0.2566	0.0002	0.5162	0.0010	0.1786	0.0003
C4	0.2234	0.0002	0.4603	0.0009	0.1326	0.0004
C5	0.1881	0.0002	0.3989	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	0.0010	0.1842	0.0004
C10	0.3555	0.0002	0.6802	0.0009	0.1320	0.0004
C11	0.3379	0.0002	0.6649	0.0009	0.0604	0.0004
C12	0.2985	0.0002	0.5988	0.0009	0.0691	0.0004
C13	0.3946	0.0002	0.7419	0.0010	0.1452	0.0004
N	0.4270	0.0002	0.7899	0.0010	0.1551	0.0005

d) Lageunsicherheit und Fehler der Abstände und Winkel

Lageunsicherheit eines S	$\pm 0.003 \text{ \AA}$	Fehler der Winkel C-S-C	$\pm 1.2^\circ$
Lageunsicherheit eines C	$\pm 0.012 \text{ \AA}$	S-C-C	$\pm 2.0^\circ$
Lageunsicherheit eines N	$\pm 0.012 \text{ \AA}$	C-C-C	$\pm 2.5^\circ$
		N-C-C	$\pm 4.5^\circ$

Fehler der Abstände	S-C	$\pm 0.013 \text{ \AA}$
	C-C, C-N	$\pm 0.017 \text{ \AA}$

e) Winkel zwischen den beiden Ringen 4.0°

f) Anisotrope Temperaturfaktoren und deren Fehler

Atom	$\beta_{11} \cdot 10^5$	$\sigma(\beta_{11}) \cdot 10^5$	$\beta_{22} \cdot 10^5$	$\sigma(\beta_{22}) \cdot 10^5$	$\beta_{33} \cdot 10^5$	$\sigma(\beta_{33}) \cdot 10^5$	$\beta_{12} \cdot 10^5$	$\sigma(\beta_{12}) \cdot 10^5$	$\beta_{13} \cdot 10^5$	$\sigma(\beta_{13}) \cdot 10^5$	$\beta_{23} \cdot 10^5$	$\sigma(\beta_{23}) \cdot 10^5$
S	59	1	1683	41	300	6	-34	8	12	3	43	17
C1	58	6	1144	162	280	26	-22	28	10	12	34	60
C2	59	5	939	130	249	20	28	22	16	13	46	62
C3	40	6	770	148	254	21	52	24	11	11	54	56
C4	57	6	1165	164	248	24	-3	28	-8	11	40	61
C5	67	6	1243	173	281	24	56	30	-8	12	12	59
C6	99	8	2677	227	249	26	-71	41	29	14	84	81
C7	60	6	1644	188	359	29	-81	31	-29	13	-180	67
C8	66	6	1027	150	197	21	22	27	11	11	20	55
C9	46	5	1260	175	291	24	14	27	12	11	-28	56
C10	61	6	1364	172	283	28	-16	29	23	12	12	60
C11	73	6	1525	194	332	29	-13	29	36	14	88	67
C12	97	7	1898	197	222	23	25	35	10	14	-70	68
C13	66	6	1833	186	338	27	-33	32	25	14	-22	69
N	81	6	3295	204	473	28	-182	30	33	13	-56	82

[175/69]