

Geoffrey S. D. King und Hans Reimlinger

Die Kristallstruktur von 5-[Pyridyl-(2)]-3-[5-chlor-pyridyl-(2)]-3*H*-1.2.3.4-oxathiadiazol-*S*-oxid

Aus Union Carbide European Research Associates, B - 1180 Brüssel

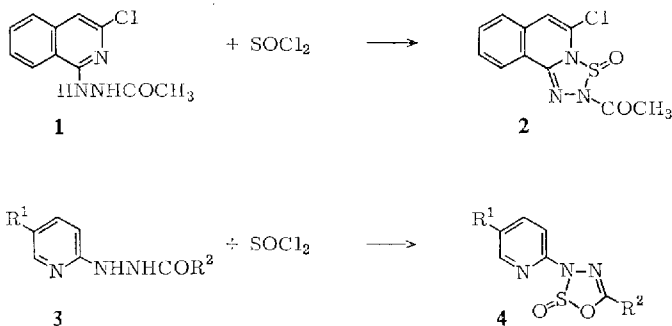
(Eingegangen am 12. August 1970)

Die bereits aufgrund spektroskopischer Daten zuerteilte Struktur¹⁾ des 5-[Pyridyl-(2)]-3-[5-chlor-pyridyl-(2)]-3*H*-1.2.3.4-oxathiadiazol-*S*-oxids (**4**, R¹ = Cl, R² = Pyridyl-(2)) wurde durch röntgenographische Strukturbestimmung bestätigt.

The Crystal Structure of 5-(2-Pyridyl)-3-(5-chloro-2-pyridyl)-3*H*-1.2.3.4-oxathiadiazole *S*-Oxide

The structure of 5-(2-pyridyl)-3-(5-chloro-2-pyridyl)-3*H*-1.2.3.4-oxathiadiazole *S*-oxide (**4**, R¹ = Cl, R² = 2-pyridyl), which had already been postulated on the basis of spectroscopic evidence, has been confirmed by an X-ray crystal structure determination.

Für das aus 3-Chlor-1-[2-acetyl-hydrazino]-isochinolin (**1**) und Thionylchlorid entstandene 5-Chlor-2-acetyl-2*H*-1.2.3.5-thiatriazolo[4.5-*a*]isochinolin-*S*-oxid (**2**) wurde ein röntgenographischer Strukturbeweis geliefert¹⁾. *N*-Acyl-*N'*-[pyridyl-(2)]-hydrazine (**3**) liefern mit Thionylchlorid jedoch keine 1.2.3.5-Thiatriazolo[5.4-*a*]pyridin-Derivate, sondern ausschließlich 3*H*-1.2.3.4-Oxathiadiazol-*S*-oxide (**4**). Ihre gemeinsamen, charakteristischen Spektral-Daten wurden bereits aufgezeigt¹⁾ und dienen bislang der Strukturzuordnung. Eine Röntgen-Strukturanalyse von 5-[Pyridyl-(2)]-3-[5-chlor-pyridyl-(2)]-3*H*-1.2.3.4-oxathiadiazol-*S*-oxid (**4**, R¹ = Cl, R² = Pyridyl-(2)) bestätigte unsere frühere¹⁾ Strukturzuordnung.



¹⁾ H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle, G. S. D. King, W. R. F. Lingier und R. Merényi, Chem. Ber. 103, 1918 (1970).

Die detaillierten Ergebnisse dieser Strukturbestimmung werden im Versuchsteil wiedergegeben. In der Abbild. ist die Projektion des Moleküls auf die beste Ebene dargestellt. In Tab. 1 sind die Bindungsabstände und -winkel angegeben. Die beiden

Tab. 1. Bindungslängen (Å) und -winkel. Die Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben

O (1) — S (2)	1.656 (4) Å	C (5) — O (1) — S (2)	111.9 (3)°
S (2) — N (3)	1.708 (4)	O (1) — S (2) — N (3)	85.9 (2)
N (3) — N (4)	1.390 (6)	S (2) — N (3) — N (4)	114.4 (3)
N (4) — C (5)	1.280 (6)	N (3) — N (4) — C (5)	106.9 (4)
C (5) — O (1)	1.379 (6)	N (4) — C (5) — O (1)	116.1 (4)
S (2) — O (6)	1.442 (4)	C (12) — C (7) — N (8)	124.8 (4)
N (3) — C (7)	1.402 (6)	C (7) — N (8) — C (9)	116.7 (4)
C (7) — N (8)	1.327 (6)	N (8) — C (9) — C (10)	121.9 (5)
N (8) — C (9)	1.354 (6)	C (9) — C (10) — C (11)	120.7 (5)
C (9) — C (10)	1.368 (7)	C (10) — C (11) — C (12)	118.6 (5)
C (10) — C (11)	1.371 (7)	C (11) — C (12) — C (7)	117.2 (4)
C (11) — C (12)	1.380 (7)	C (19) — C (14) — N (15)	123.5 (5)
C (12) — C (7)	1.392 (7)	C (14) — N (15) — C (16)	115.8 (4)
C (10) — Cl (13)	1.738 (5)	N (15) — C (16) — C (17)	123.9 (5)
C (5) — C (14)	1.454 (6)	C (16) — C (17) — C (18)	119.6 (5)
C (14) — N (15)	1.340 (6)	C (17) — C (18) — C (19)	118.3 (5)
N (15) — C (16)	1.358 (7)	C (18) — C (19) — C (14)	118.8 (5)
C (16) — C (17)	1.347 (8)	O (1) — S (2) — O (6)	107.8 (2)
C (17) — C (18)	1.367 (8)	N (3) — S (2) — O (6)	109.1 (2)
C (18) — C (19)	1.386 (8)	S (2) — N (3) — C (7)	120.8 (3)
C (19) — C (14)	1.372 (7)	N (4) — N (3) — C (7)	121.5 (4)
C (9) — H (20)	0.99 (5)	N (8) — C (7) — N (3)	112.0 (4)
C (11) — H (21)	0.94 (5)	C (12) — C (7) — N (3)	123.1 (4)
C (12) — H (22)	1.04 (5)	C (9) — C (10) — Cl (13)	117.8 (4)
C (16) — H (23)	0.92 (6)	C (11) — C (10) — Cl (13)	121.5 (4)
C (17) — H (24)	0.96 (6)	O (1) — C (5) — C (14)	118.4 (4)
C (18) — H (25)	1.00 (6)	N (4) — C (5) — C (14)	125.5 (4)
C (19) — H (26)	0.92 (5)	N (15) — C (14) — C (5)	115.8 (4)
		C (19) — C (14) — C (5)	120.7 (4)
		N (8) — C (9) — H (20)	114 (3)
		C (10) — C (9) — H (20)	124 (3)
		C (10) — C (11) — H (21)	120 (3)
		C (12) — C (11) — H (21)	121 (3)
		C (11) — C (12) — H (22)	120 (3)
		C (7) — C (12) — H (22)	122 (3)
		N (15) — C (16) — H (23)	105 (4)
		C (17) — C (16) — H (23)	131 (4)
		C (16) — C (17) — H (24)	126 (4)
		C (18) — C (17) — H (24)	115 (4)
		C (17) — C (18) — H (25)	128 (3)
		C (19) — C (18) — H (25)	114 (3)
		C (18) — C (19) — H (26)	118 (3)
		C (14) — C (19) — H (26)	123 (3)

Stickstoffatome, das Sauerstoff- und das Kohlenstoffatom des Oxathiadiazolrings liegen in derselben Ebene, während das Schwefelatom außerhalb steht, obwohl die dem Schwefel benachbarten Atome trigonale Bindungen besitzen. Der 5-Chlor-

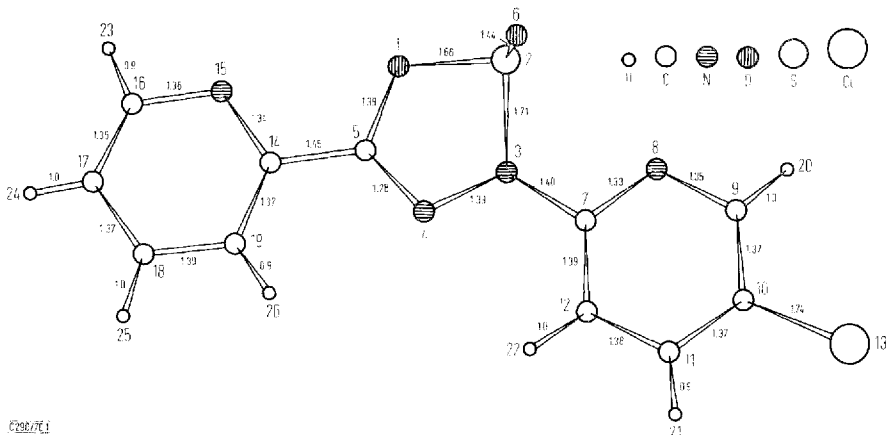


Fig. 1

Projektion des Moleküls 5-[Pyridyl-(2)]-3-[5-chlor-pyridyl-(2)]-3*H*-1.2.3.4-oxathiadiazol-*S*-oxid (**4**, R¹ = Cl, R² = Pyridyl-(2)) auf die beste Ebene. Atomabstände in Å

pyridyl-Substituent ist derart um die NC-Bindung gedreht, daß sich dessen Ringstickstoff näher beim Schwefel befindet als beim N⁴ des Oxathiadiazolrings. Ebenso liegt der Ringstickstoff des Pyridyl-Substituenten näher beim Sauerstoffatom als beim N⁴. Der Abstand des 5-Chlor-pyridyl-Ringstickstoffs vom Schwefelatom beträgt lediglich 2.83 Å und wäre damit günstig für eine Ringerweiterung zum Oxathiatriazepin-*S*-oxid als Zwischenstufe bei der *s*-Triazolo-pyridin-Bildung¹⁾.

Interessant ist der Vergleich der Bindungsabstände und -winkel der Atome im Oxathiadiazolring mit denen des Thiatriazolrings von **2**. In beiden Molekülen ist der SO-Abstand gleich und in beiden Fällen stehen die S-Atome außerhalb der von den übrigen Atomen gebildeten Ebene. Auch die Bindungsabstände SN, NN und NC sind praktisch gleich. Der CO-Abstand ist ebenfalls mit dem der beiden Brückenatome CN fast identisch, lediglich der NS-Bindungsabstand in **2** weicht von dem des OS-Abstandes ab, wodurch eine gewisse Aufweitung des 5-Rings zustande kommt. Das benachbarte Chloratom scheint keinen Einfluß auf die NS-Bindungslänge auszuüben, denn beide SN-Abstände sind praktisch gleich groß. Vielleicht findet die Beobachtung höherer infraroter Sulfonylfrequenzen¹⁾ bei der —N—SO—O-Gruppierung im Vergleich zur —N—SO—N-Gruppierung u. a. ihre Erklärung mit der stärkeren Bindung der S-Atome bei der —N—SO—O-Anordnung.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von E. M. Poulter)

Darstellung, physikalische Daten und Elementaranalyse von 5-[Pyridyl-(2)]-3-[5-chlor-pyridyl-(2)]-3*H*-1.2.3.4-oxathiadiazol-*S*-oxid wurden bereits beschrieben¹⁾.

Röntgenographische Strukturbestimmung: Die Dimensionen der Einheitszelle wurden aus der Lage von Interferenzen höherer Ordnung mit einem Diffraktometer und Cu-K-Strahlung ($\lambda_{x1} = 1.54051$, $\lambda_{x2} = 1.54433$ Å) bestimmt. Die Dichte wurde durch Flotation in einer wäßrigen CdCl₂-Lösung gemessen.

Kristallographische Daten: $C_{11}H_7ClN_4O_2S$, $M = 294.7$, triklin, $a = 9.709 \pm 0.003$, $b = 8.856 \pm 0.002$, $c = 7.529 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $\alpha = 74.33 \pm 0.02$, $\beta = 87.31 \pm 0.02$, $\gamma = 74.43 \pm 0.02^\circ$, $V = 600.2 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_{\text{gef.}} = 1.62 \pm 0.01$, $D_{\text{ber.}} = 1.631 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 300$, Raumgruppe $P1$ oder $P\bar{1}$, Absorptionskoeffizient für $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung = $4.9/\text{cm}$.

Intensitätsmessungen: Die Intensität der Reflexe bestimmte man mit einem Picker-Diffraktometer mit G. E. Goniostat. Die Messungen wurde mit Nb-gefilterter Mo-K-Strahlung nach der $\Theta/2\Theta$ -Methode im Bereich von $2\Theta_{x1} - 0.75^\circ$ bis $2\Theta_{x2} + 0.75^\circ$ mit einer Geschwindigkeit von $1^\circ (2\Theta)$ pro Min. durchgeführt. Der Untergrund wurde am Anfangs- und Endpunkt der Ablenkung nach 40 Sek. registriert.

Der zur Messung benutzte Kristall lag als Täfelchen der Dimensionen $0.15 \times 0.20 \times 0.21 \text{ mm}$ auf $\{100\}$ und zeigte auch die Formen $\{011\}$ und $\{110\}$. Er wurde mit der $[1\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung parallel zur φ -Achse des Diffraktometers montiert. Alle innerhalb des Radius von $\sin\Theta/\lambda = 0.56 \text{ \AA}^{-1}$ auftretenden 1763 Reflexe wurden gemessen. Man wandelte die Intensitätswerte wie üblich in relative F^2 - bzw. F -Werte, ohne Berücksichtigung der Absorption, um.

Die Standardabweichung der F -Werte wurde durch die Gleichung $\sigma(F) = [N_m + N_b T_m / T_b + \{0.03(N_m - N_b T_m / T_b)\}^2]^{1/2} K / 2LPF$ berechnet, wobei N_m Meßstoßzahl, N_b Stoßzahl beider vereinigter Untergründe, T_m Meßdauer, T_b Dauer der beiden vereinigten Untergrundzählungen, K Skalafaktor und LP Lorentz-Polarisationsfaktor. Die 287 Reflexe, deren Intensitäten kleiner als ihre Standardabweichungen waren, wurden als un beobachtbar bezeichnet und ihre Intensitätswerte durch ein Drittel ihrer Standardabweichungen ersetzt.

Für die Kleinste-Quadrate-Rechnungen wurden die F -Werte gewichtet nach $1/\sigma^2(F)$. Die Atomformfaktoren wurden aus „International Tables“⁽²⁾ gewonnen.

Strukturbestimmung: Eine Wilson-Statistik³⁾ ergab einen mittleren Temperaturfaktor B von 3.87 \AA^2 und erlaubte die Berechnung der normalisierten Strukturamplituden E . Die Statistik der E -Werte (Tab. 2) zeigte zentrische Intensitätsverteilung und damit die Raumgruppe $P\bar{1}$.

Tab. 2. Intensitätsstatistik

	Experimentell	Theoretisch ⁴⁾	
		Zentrisch	Azentrisch
$\langle E ^2 \rangle$	1.023	1	1
$\langle E \rangle$	0.805	0.798	0.886
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0.993	0.968	0.736
$ E > 1$	0.5%	0.3%	0.01%
$ E > 2$	5.0%	5.0%	1.8%
$ E > 3$	31.8%	32.0%	36.8%

Die Lage der schweren Atome (Cl und S) wurde aus einer mit den Koeffizienten $(|E|^2 - 1) \cdot (\sin^4\Theta/\lambda^4) \exp. (-8 \sin^2\Theta/\sin^2\Theta_{\text{max}})$ ⁵⁾ berechneten Patterson-Funktion gefunden. Die 17 C-, N- und O-Atome wurden in einer dreidimensionalen Elektronendichteverteilung deutlich sichtbar, die unter Berücksichtigung der von der Schweratomlage bestimmten Phasen, nach *Wolfson*⁶⁾ gewichtet, berechnet wurde. Eine Berechnung der Strukturfaktoren für 1 Cl-, 1 S-, 1 O- und 16 C-Atome ergab einen R -Wert von 0.25. Eine Verfeinerung der „Platzbesetzungs-Faktoren“

²⁾ International Tables for X-ray Crystallography, S. 202, Kynoch Press, Birmingham 1962.

³⁾ A. J. C. Wilson, Nature [London] 150, 152 (1942).

⁴⁾ I. L. Karle, K. S. Dragonette und S. A. Brenner, Acta crystallogr. [Copenhagen] 19, 713 (1965).

⁵⁾ D. P. Shoemaker, R. E. Barieau, J. Donohue und C. S. Lu, Acta crystallogr. 6, 241 (1953).

⁶⁾ M. M. Wolfson, Acta crystallogr. 9, 804 (1956).

zeigte, welche dieser eingesetzten 16 „C“-Atome in Wirklichkeit N-Atome sind. Weitere Verfeinerung der Lagen und isotropen Temperaturfaktoren der 19 Atome mit dem Kleinst-Quadrat-Verfahren ergab $R = 0.152$.

Eine Differenz-Elektronendichteverteilung zeigte, daß die Berücksichtigung der thermischen Anisotropie der Cl- und S-Atome sehr wichtig ist. Die Benutzung anisotroper Temperaturfaktoren für diese Atome verminderte die R -Werte bis zu 0.118. Eine zweite Differenz-Elektronendichteverteilung zeigte die 7 H-Atome. Die Lage der H-Atome wurde unter der Annahme einer C-H-Bindungslänge von 1.05 Å in der Richtung der Winkelhalbierenden des äußeren C-CH-X-Winkels ermittelt. Für die H-Atome wurden die Temperaturfaktoren der Nachbar-S-Atome verwendet. Weitere Verfeinerung der Atomlage- und der Temperaturfaktoren ergab einen R -Wert von 0.088. Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. 3 angegeben⁷⁾.

Tab. 3. Atomparameter. Die Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben

Atome	x/a	y/b	z/c	B (Å ²)
O (1)	0.2252 (4)	0.5518 (4)	0.2456 (5)	4.33 (7)
S (2)	0.2955 (1)	0.7071 (2)	0.1637 (2)	*)
N (3)	0.4570 (4)	0.5648 (5)	0.1962 (5)	3.84 (8)
N (4)	0.4563 (4)	0.4170 (5)	0.3206 (5)	3.60 (8)
C (5)	0.3253 (5)	0.4146 (6)	0.3419 (6)	3.20 (9)
O (6)	0.2811 (4)	0.7959 (5)	0.3014 (5)	5.89 (9)
C (7)	0.5843 (5)	0.6109 (5)	0.1511 (6)	3.18 (9)
N (8)	0.5611 (4)	0.7587 (5)	0.0362 (5)	3.74 (8)
C (9)	0.6777 (5)	0.8138 (6)	-0.0186 (7)	3.84 (10)
C (10)	0.8127 (5)	0.7232 (6)	0.0434 (6)	3.46 (9)
C (11)	0.8348 (5)	0.5717 (6)	0.1644 (7)	3.68 (9)
C (12)	0.7181 (5)	0.5156 (6)	0.2206 (7)	3.64 (9)
Cl (13)	0.9534 (2)	0.8098 (2)	-0.0297 (2)	*)
C (14)	0.2752 (5)	0.2787 (5)	0.4528 (6)	3.22 (9)
N (15)	0.1351 (5)	0.2932 (5)	0.4372 (6)	4.29 (9)
C (16)	0.0889 (6)	0.1645 (7)	0.5371 (7)	4.68 (11)
C (17)	0.1753 (6)	0.0273 (7)	0.6439 (8)	4.81 (11)
C (18)	0.3177 (6)	0.0152 (7)	0.6605 (8)	4.67 (11)
C (19)	0.3689 (5)	0.1449 (6)	0.5630 (7)	3.95 (10)
H (20)	0.655 (5)	0.925 (5)	-0.102 (6)	2.0 (10)
H (21)	0.928 (5)	0.512 (6)	0.210 (7)	2.8 (12)
H (22)	0.731 (5)	0.399 (6)	0.317 (6)	2.2 (11)
H (23)	0.009 (6)	0.197 (7)	0.522 (8)	4.6 (15)
H (24)	0.147 (6)	-0.068 (7)	0.711 (8)	4.4 (14)
H (25)	0.393 (6)	-0.078 (7)	0.735 (7)	3.8 (13)
H (26)	0.465 (5)	0.136 (6)	0.572 (6)	2.1 (11)

*) Anisotrope Temperaturfaktoren $\exp(-h^T L^{-1} U L^{-1} T h)$ wurden benutzt; h = Vektor des Reziproengitters, L = Transformationsmatrix von Kristall- zu kartesischen Koordinaten im Kristallraum. Die Werte von U sind:

	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{12}	u_{13}	u_{23}
S (2)	0.767 (8)	0.915 (8)	1.580 (11)	-0.179 (12)	-0.437 (14)	0.755 (14)
Cl (13)	0.903 (6)	1.249 (7)	1.472 (7)	-0.848 (11)	0.060 (11)	0.333 (12)

⁷⁾ Die Tab. mit beobachteten und berechneten Werten der Strukturaktoren kann angefordert werden.