

lationenmodell der metallischen Phasen ansehen (Schubert, 1969).

Es ist nicht verwunderlich, dass die verwandte Phase Cu₃P, welche die Stapelfolge ABCACB=(chc)² hat (Mannsmann, 1965), den nach Schubert (1968a) zu erwartenden Wert $l_{cE}/l_{cA}=7/6$ zulässt mit der Elektronenkorrelation $a/3=d_{A1}$ $l_c=3,7$ (Valenzelektronen) und $a/6=d_{C11}$ $l_c=7,0$ (Rumpfelektronen). Auch die Struktur des Fe₂P lässt sich hier einordnen. Um das einzusehen, vergleiche man z.B. die Phasen Pd₅As₂ (homöotyp Ni₃₁Si₁₂) $a=7,32$ Å, $c=13,7$ Å und Pd₂As(h) (Fe₂P Typ) $a=6,65$, $c=3,58$ Å; es ergibt sich als mögliche Rumpfelektronenkorrelation $a/\sqrt{12}=a_{A2}/2$ $l_c=9$ (Bälz *et al.*, 1969). In diesem Fall gilt für Elektronenschichten parallel zur Basis, die durch eine Translation in Richtung c auseinander hervorgehen $l_{cE}=3$, sodass sich der Wert $l_{cE}/l_{cA}=1,50$ ergibt, der nach dem Modell (Schubert, 1968a) für die AB=h² Stapelung zuständig ist. – Die Struktur des Pt₂Sn₃, welche die Stapelfolge BCACBCBABC=(hhchc)² hat, ordnet sich nur ein, wenn man ad hoc den stark verzerrten Ortskorrelationsvorschlag $a/3=d_{C11}$, $l_c=12,7 \approx 13$ macht. Für AgZn(r) hommt $a/6=d_{C11}$, $l_c=2,55 \approx 3$ bzw. $a/3=d_{C11}$, $l_c=1,5$. – Durch das gute Passen der obigen Ortskorrelationsvorschläge wird die entscheidende Bedeutung der Rumpfelektronenkorrelation für die Bindung in Kristallen (Schubert, 1970) bestätigt.

Herr Dipl. Phys. U. Bälz war behilflich bei einigen Rechnungen. Diese konnten wir im Recheninstitut (Univ. Stuttgart) ausführen. Die Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit durch Sachmittel. Wir möchten dafür unseren Dank aussprechen.

Literatur

- BÄLZ, U. (1969). Diplomarbeit, Univ. Stuttgart.
 BÄLZ, U. & SCHUBERT, K. (1969). *J. Less-Common Metals*, **19**, 300.
 BURKHARDT, W. & SCHUBERT, K. (1959). *Z. Metallk.* **50**, 196.
 BURKHARDT, K. & SCHUBERT, K. (1965). *Z. Metallk.* **56**, 864.
 ELLNER, M., BHAN, S. & SCHUBERT, K. (1969). *J. Less-Common Metals*, **19**, 245.
 HANSEN, M. & ANDERKO, K. (1958). *Constitution of Binary Alloys*. New York: McGraw-Hill.
 MANNSMANN, M. (1965). *Z. Kristallogr.* **122**, 399.
 PILSTRÖM, G. (1961). *Acta Chem. Scand.* **15**, 893.
 SAINI, G. S., CALVERT, L. D. & TAYLOR, J. B. (1964). *Canad. J. Chem.* **42**, 1511.
 SCHUBERT, K. (1964). *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*, Berlin: Springer Verlag.
 SCHUBERT, K. (1968a). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **91**, 575.
 SCHUBERT, K. (1968b). *Helv. Phys. Acta* **41**, 1155.
 SCHUBERT, K. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, S96.
 SCHUBERT, K. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 266.

Acta Cryst. (1971). **B27**, 920

Die Kristall- und Molekülstruktur von heterozyklischen Schwefelverbindungen. Röntgenstrukturanalyse von 2,2-Dimethyl-thioindoxyl-1,1-dioxid, 2,2-Dimethyl-thiochromanon-1,1-dioxid, und Homothiochromanon-1,1-dioxid

VON L. PREUSS,* W. HOPPE, S. HECHTFISCHER UND K. ZECHMEISTER

Abteilung für Röntgenstrukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiss- und Lederforschung, München, und Physikalisch-Chemisches Institut der T.H. München, Deutschland

(Eingegangen am 15. April 1970 und wiedereingereicht am 22. Juli 1970)

A description is given of the structure analysis of 2,2-dimethylthioindoxyl 1,1-dioxide, of 2,2-dimethylthiochromanone 1,1-dioxide and of homothiochromanone 1,1-dioxide. The intensities of 2,2-dimethylthioindoxyl 1,1-dioxide were measured by the oscillation method and by the diffractometer. To solve the structure the convolution method was used. The crystal structure of 2,2-dimethylthiochromanon 1,1-dioxide was determined by direct methods and that of homothiochromanon 1,1-dioxide by a version of the symbolic phase addition method.

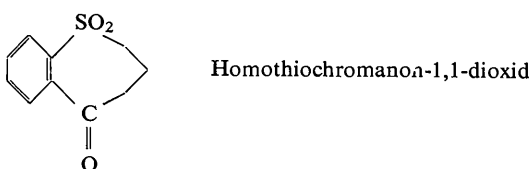
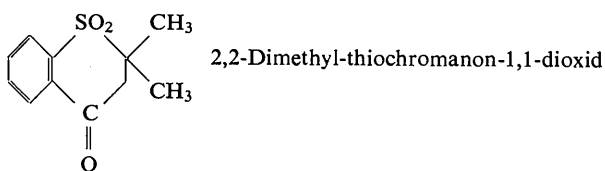
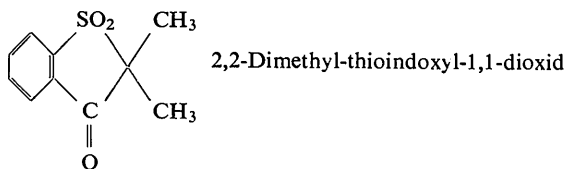
Einleitung

Die Röntgenstrukturanalyse von 2,2-Dimethyl-thioindoxyl-1,1-dioxid und 2,2-Dimethyl-thiochromanon-1,1-dioxid sowie von Homothiochromanon-1,1-dioxid

wurde durchgeführt, um das Ausmass und die sterische Beeinflussbarkeit der Wechselwirkung von Sulfon (-SO₂-)Funktionen mit einem resonanzfähigen π-Elektronensystem zu untersuchen und dadurch Einblick in die Bindungsverhältnisse am Schwefel zu erhalten. Sie stehen in enger Verbindung zu spektroskopischen Untersuchungen von G. Kresze und Mitarbeitern zum

* Auszug aus der Dissertation, München 1969.

pe enthält:



Der räumliche Aufbau der ankondensierten Ringe und die Winkel zwischen Verbindungslinien bzw. Ebenen durch Atomgruppen und dem Benzolkern waren von besonderem Interesse.

Experimentelles

2,2-Dimethylthioindoxyl-1,1-dioxid, kristallisiert aus Äthylalkohol.

Zelldaten: $a=8,45$; $b=6,73$; $c=9,40$ Å; $\alpha=110,08^\circ$; $\beta=93,42^\circ$; $\gamma=98,10^\circ$; Dichte: $1,42$ g.cm⁻³; 2 Moleküle pro Zelle; Raumgruppe: $P\bar{1}$; $\mu=26,79$ cm⁻¹.

Die Intensitäten wurden photograph. mit dem Mehrfachfilm-Schwenkverfahren ermittelt. Die Schwenkaufnahmen wurden mit den Richtungen [100] und [001] als Drehachsen und mit Cu $K\alpha$ -Strahlung hergestellt, die Intensitäten der Reflexe mit Hilfe eines integrierenden Photometers gemessen, das entlang der Schichtlinien automatisch photometrierte. Die Indizierung der Reflexe erfolgte über Rechenprogramme. Die Intensitäten wurden skaliert, mit den üblichen Faktoren multipliziert und gemittelt. Daraus ergaben sich 1216 unabhängige Strukturformfaktoren. Nach erfolgreicher Strukturanalyse mit den photographischen Daten wurde die Struktur mit 1223 auf dem automatischen Diffraktometer der Firma Siemens ermittelten Strukturformfaktoren überprüft und verfeinert.

2,2-Dimethyl-thiochromanon-1,1-dioxid, kristallisiert aus Äthylalkohol.

Zelldaten: $a=30,86$; $b=10,11$; $c=6,91$ Å; Dichte:

Tabelle 2. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der Atome des 5-Ring-Derivats

Sämtliche β_{ij} sind mit 10^5 multipliziert.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S	0,2803	0,3810	0,6829	863	958	1412	441	171	148
O(1)	0,1925	0,9292	0,9060	1878	1159	1866	271	737	11
O(2)	0,2783	0,2631	0,5213	2519	2045	1645	-170	1283	-518
O(3)	0,3835	0,3300	0,7896	1024	3061	3427	455	-47	2124
C(1)	0,0835	0,3688	0,7344	749	1382	725	30	30	230
C(2)	-0,0280	0,1876	0,7127	1191	1485	1106	-67	43	358
C(3)	-0,1733	0,2112	0,7644	985	2499	1124	-384	36	618
C(4)	-0,2101	0,4126	0,8406	740	3418	1121	200	123	849
C(5)	-0,0978	0,5954	0,8645	980	2324	932	503	136	508
C(6)	0,0493	0,5712	0,8105	765	1585	767	223	28	354
C(7)	0,1851	0,7441	0,8250	1118	1215	940	256	211	354
C(8)	0,3165	0,6671	0,7249	970	757	970	-3	219	237
C(9)	0,4856	0,7655	0,8094	1002	1924	1695	-197	32	38
C(10)	0,2879	0,7132	0,5768	2256	2856	1076	665	480	909
B									
H(1)	-0,009	0,090	0,689	3,01					
H(2)	-0,248	0,087	0,742	1,87					
H(3)	-0,316	0,421	0,862	1,53					
H(4)	-0,132	0,732	0,896	4,26					
H(5)	0,595	0,709	0,765	7,45					
H(6)	0,495	0,892	0,845	1,90					
H(7)	0,468	0,704	0,906	8,23					
H(8)	0,174	0,639	0,527	2,46					
H(9)	0,365	0,648	0,506	2,42					
H(10)	0,312	0,871	0,608	3,18					

Mittlere Standardabweichungen der Koordinaten

	x	y	z
S	0,00030	0,00025	0,00030
O	0,00110	0,00085	0,00095
C	0,00170	0,00120	0,00120
H	0,01900	0,01400	0,01350

1,38 g.cm⁻³; 8 Moleküle pro Zelle; 2 Moleküle pro asymmetrischer Einheit; Raumgruppe: $P2_12_12_1$; $\mu = 24,85$ cm⁻¹. Mit dem automatischen Diffraktometer wurden 2133 unabhängige Strukturparameter ermittelt

Homothiochromanon-1,1-dioxyd, kristallisiert aus Dimethylformamid.

Zelldaten: $a = 13,98$; $b = 8,40$; $c = 8,61$ Å; $\beta = 81,92^\circ$
Dichte: 1,44 g.cm⁻³; 4 Moleküle pro Zelle; Raumgruppe: $P2_1/c$ $\mu = 27,19$ cm⁻¹.

Mit dem automatischen Diffraktometer wurden 1438 unabhängige Strukturparameter ermittelt.

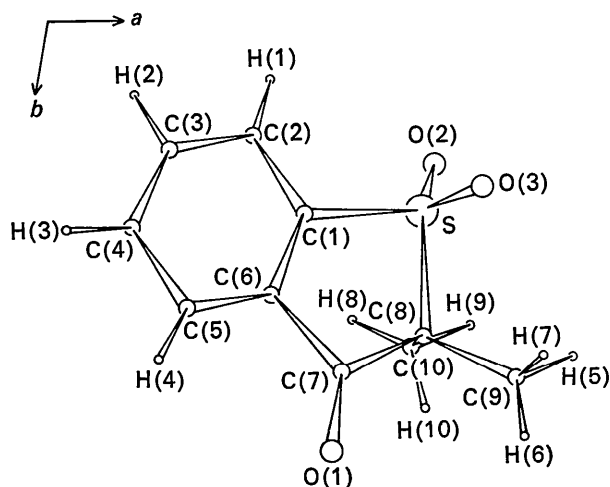


Fig. 1. Projection eines Moleküls des 5-Ring-Derivats in die x, y -Ebene.

Strukturanalyse

2,2-Dimethyl-thioindoxyl-1,1-dioxyd

Beim 2,2-Dimethyl-thioindoxyl-1,1-dioxyd erfolgte die Phasenbestimmung mit der automatisierten Faltmolekülmethode (Hoppe, 1967; Huber, 1965).

Im Falle der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind zur Entfaltung der Patterson-Struktur 4 Faltmoleküle einzusetzen. Hier von sind 2 Faltprodukte gleichindiziert und im Ursprung der Pattersonstruktur aufgehängt. Durch Rotation um den Ursprung ermöglichen sie die Bestimmung der Orientierung. Die übrigen zwei Faltprodukte sind gemischtindiziert und stehen in eindeutiger Beziehung zu den Translationsparametern der Moleküle im Innern der Elementarzelle. Zur Berechnung der Faltmoleküle wurde der Benzolring, der an ihn gebundene Schwefel und der Kohlenstoff der Ketogruppe verwen-

Tabelle 3. Bindungslängen im Molekül des 5-Ring-Derivats

(σ = Standardabweichung)

Atome	Distanz	σ	Atome	Distanz	σ
S—O(2)	1,45 Å	0,01 Å	C(8)—C(9)	1,53 Å	0,01 Å
S—O(3)	1,45	0,01	C(8)—C(10)	1,54	0,02
S—C(1)	1,76	0,01	C(2)—H(1)	0,66	0,13
S—C(8)	1,80	0,01	C(3)—H(2)	0,92	0,10
O(1)—C(7)	1,21	0,01	C(4)—H(3)	0,94	0,10
C(1)—C(2)	1,38	0,01	C(5)—H(4)	0,96	0,14
C(2)—C(3)	1,36	0,01	C(9)—H(5)	1,10	0,16
C(3)—C(4)	1,39	0,01	C(9)—H(6)	0,79	0,12
C(4)—C(5)	1,39	0,01	C(9)—H(7)	1,13	0,18
C(5)—C(6)	1,38	0,01	C(10)—H(8)	1,02	0,10
C(6)—C(1)	1,38	0,01	C(10)—H(9)	1,00	0,11
C(6)—C(7)	1,48	0,01	C(10)—H(10)	0,99	0,13
C(7)—C(8)	1,53	0,01			

Tabelle 4. Bindungswinkel im Molekül des 5-Ring-Derivats

(Das erste Atom liegt in der Winkelspitze, σ = Standardabweichung)

Winkel	σ	Winkel	σ		
S—O(2)—O(3)	118,3°	0,5°	C(5)—C(4)—C(6)	118,5°	0,8°
S—C(1)—C(8)	95,4	0,4	C(6)—C(5)—C(1)	120,7	0,7
C(1)—S—C(6)	111,9	0,6	C(2)—C(1)—H(1)	122	11
C(6)—C(1)—C(7)	112,4	0,7	C(3)—C(2)—H(2)	116	6
C(7)—O(1)—C(6)	124,0	0,8	C(4)—C(3)—H(3)	118	5
C(7)—C(6)—C(8)	113,5	0,6	C(5)—C(4)—H(4)	119	7
C(8)—C(9)—C(10)	113,1	0,9	C(9)—C(8)—H(5)	123	7
C(8)—S—C(7)	103,1	0,6	C(9)—C(8)—H(6)	111	8
C(1)—C(2)—C(6)	120,6	0,8	C(9)—C(8)—H(7)	96	7
C(2)—C(1)—C(3)	118,8	0,9	C(10)—C(8)—H(8)	108	7
C(3)—C(2)—C(4)	121,5	0,9	C(10)—C(8)—H(9)	109	8
C(4)—C(3)—C(5)	120,0	0,9	C(10)—C(8)—H(10)	105	8

STRUKTUR VON HETEROZYKLISCHEN SCHWEFELVERBINDUNGEN

Tabelle 5. Strukturformeln von 2,2-Dimethyl-thiochroman-1,1-dioxyd

Table with multiple columns containing chemical structures and numerical data. The table is organized into several sections, each with a header row and multiple rows of data. The data includes various chemical structures and associated numerical values, likely representing structural parameters or identifiers for different forms of the compound.

satz aus dem automatischen Diffraktometer sank der R -Wert auf 6,9%. Aus einer Differenzfouriersynthese konnten alle H-Atome des Moleküls gefunden werden. Die mit dem Diffraktometer ermittelten und die berechneten Strukturparameter sind in Tabelle 1, die Atomparameter des Moleküls in der Punktlage x, y, z sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Fig. 1 zeigt die Projektion eines Moleküls in die x, y -Ebene. In Fig. 2 ist das Molekül in die x, z -Ebene projiziert. Der Übersicht halber sind die H-Atome hier weggelassen.

Der 5-Ring ist leicht aufgebogen und zeigt Envelopform. In bezug auf die Ebene des Benzolrings ist die Ebene durch die Atome S, C(1), C(6), C(7) um $1,3^\circ$ in die eine, die Ebene durch S, C(7), C(8) um $17,8^\circ$ in die andere Richtung geneigt. Die Ketogruppe ist um etwa 10° aus der Benzolringebene herausgekippt. Die beiden an den Schwefel gebundenen O-Atome kommen durch die Aufbiegung des 5-Ringes in eine unsymmetrische Lage bzgl. des Benzolringes, ebenso die an C(8) gebundenen Methylgruppen, während die Ebene durch C(8), C(9), C(10), mit $88,7^\circ$ fast senkrecht auf der Ebene des

Tabelle 6. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der Atome des 6-Ring-Derivats

Sämtliche β_{ij} sind mit 10^5 multipliziert.

Molekül 1

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S(1)	0,1495	0,7561	0,0291	101	796	3329	69	135	185
O(11)	0,2602	0,4915	-0,0167	82	1364	3874	91	13	64
O(12)	0,1188	0,8144	-0,1003	141	1591	7508	176	-27	1638
O(13)	0,1442	0,7875	0,2323	312	1207	3868	21	487	-487
C(11)	0,1469	0,5828	0,0044	87	935	2088	36	2	164
C(12)	0,1061	0,5253	-0,0021	85	1463	2233	57	34	101
C(13)	0,1027	0,3895	-0,0131	104	1385	2631	-117	-54	164
C(14)	0,1384	0,3112	-0,0199	154	1106	2374	-33	18	-136
C(15)	0,1794	0,3681	-0,0116	105	969	2472	14	19	45
C(16)	0,1846	0,5031	0,0031	83	945	2639	35	52	147
C(17)	0,2294	0,5583	0,0098	84	1003	3259	28	-38	386
C(18)	0,2343	0,7043	0,0714	101	1232	4664	-13	-67	-7
C(19)	0,2042	0,7974	-0,0346	104	821	3536	-15	67	-46
C(110)	0,2117	0,9415	0,0195	202	950	5509	-29	0	-341
C(111)	0,2071	0,7832	-0,2614	195	1469	3542	-3	307	60
B									
H(11)	0,083	0,562	0,007	3,14					
H(12)	0,073	0,365	-0,026	3,48					
H(13)	0,142	0,198	-0,040	2,01					
H(14)	0,209	0,345	0,047	7,17					
H(15)	0,220	0,736	0,235	9,58					
H(16)	0,268	0,710	0,075	1,60					
H(17)	0,192	0,974	-0,050	4,93					
H(110)	0,237	0,811	-0,279	5,59					
H(111)	0,225	0,662	-0,149	17,73					

Mittlere Standardabweichung der Koordinaten

	x	y	z
S	0,00010	0,00025	0,00050
O	0,00025	0,00080	0,00150
C	0,00035	0,00110	0,00200
H	0,00410	0,01300	0,02100

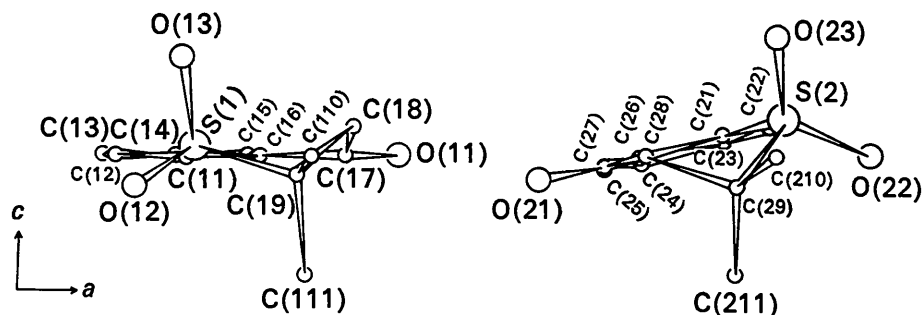


Fig. 4. Projektion eines Molekülpaars des 6-Ring-Derivats in die x, z -Ebene.

Tabelle 6 (Fort.)

Molekül 2

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S(2)	0,4679	0,8493	0,0756	82	780	2935	-33	-105	-16
O(21)	0,3296	0,8501	-0,0306	75	1879	7584	59	-47	1130
O(22)	0,5099	0,8265	-0,0028	62	1580	6539	-36	-3	466
O(23)	0,4647	0,8814	0,2777	241	1343	2652	-90	-271	-145
C(21)	0,4356	0,7088	0,0321	89	704	2093	-23	-42	31
C(22)	0,4559	0,5847	0,0446	132	770	2160	60	2	-167
C(23)	0,4321	0,4739	0,0295	203	750	3058	21	94	11
C(24)	0,3879	0,4804	-0,0019	204	915	2259	-159	27	-120
C(25)	0,3679	0,5994	-0,0136	120	1323	2302	-138	-42	-38
C(26)	0,3914	0,7176	0,0045	94	891	1929	-47	44	69
C(27)	0,3685	0,8468	-0,0105	87	1298	3037	32	2	298
C(28)	0,3927	0,9725	0,0121	126	939	3217	94	-41	7
C(29)	0,4402	0,9752	-0,0589	116	593	2801	4	-27	175
C(210)	0,4612	1,1069	-0,0182	225	804	4138	-117	-176	-60
C(211)	0,4432	0,9438	-0,2755	166	1144	2730	-66	47	222
<i>B</i>									
H(21)	0,495	0,596	0,047	8,22					
H(22)	0,447	0,382	0,037	8,87					
H(23)	0,368	0,388	0,048	13,16					
H(24)	0,340	0,594	-0,047	3,69					
H(25)	0,374	1,047	-0,038	6,01					
H(26)	0,396	0,987	0,130	2,77					
H(27)	0,494	1,120	0,004	10,26					
H(28)	0,466	1,159	0,117	7,95					
H(29)	0,445	1,184	-0,114	11,89					
H(210)	0,485	0,956	-0,306	6,94					
H(211)	0,425	1,006	-0,370	5,75					
H(212)	0,430	0,862	-0,305	3,28					

Mittlere Standardabweichung der Koordinaten

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
S	0,00010	0,00025	0,00045
O	0,00025	0,00085	0,00160
C	0,00040	0,00100	0,00190
H	0,00440	0,01430	0,02310

Benzolkerns steht. Die Atomabstände sind in Tabelle 3 aufgeführt. Tabelle 4 enthält die Bindungswinkel, soweit sie als Ergänzung der im Text aufgeführten Winkel zur Beschreibung der Molekülstruktur notwendig sind.

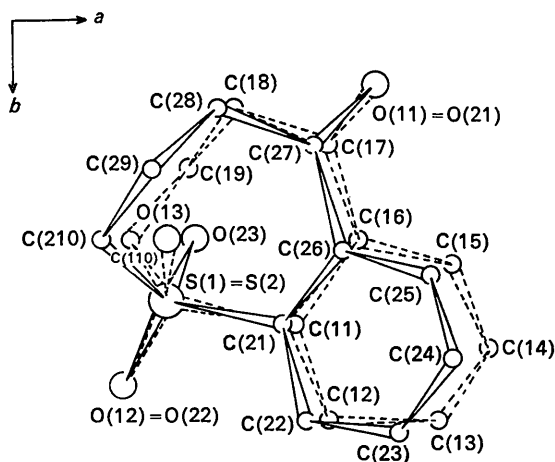


Fig. 5. Projektion der beiden in einer Punktlage gefundenen Moleküle des 7-Ring-Derivats in die *x,y*-Ebene.

2,2-Dimethyl-thiochromanon-1,1-dioxid

Die Phasen beim 2,2-Dimethyl-thiochromanon-1,1-dioxid wurden mit direkten Methoden unter Benutzung eines von uns entwickelten und programmierten Verfahrens bestimmt (Zechmeister, 1969; Hoppe *et al.*, 1969).

Mit den gemessenen Strukturparametern konnten durch mehrere sukzessive Fouriersynthesen alle Atome (ausser H-Atome) der beiden Moleküle gefunden werden. Mit kleinster-Quadrate-Verfeinerung mit isotropen und anisotropen individuellen Temperaturfaktoren konnte ein End-*R*-Faktor von 6,7% erzielt werden. 21 von 24 H-Atomen wurden gefunden. Die gemessenen und berechneten Strukturparametern sind in Tabelle 5, die Atomparameter der beiden Moleküle in der Punktlage *x, y, z* sind in Tabelle 6 aufgeführt.

In Fig. 3 sind beide Moleküle in die *x,y*-Ebene projiziert. Fig. 4 zeigt eine Projektion eines Molekülpaars in die *x,z*-Ebene. Die H-Atome sind der besseren Übersicht halber hier nicht gezeichnet.

Es zeigt sich, dass die Moleküle verschiedene Orientierung in der Elementarzelle haben. Der ankondensierte 6-Ring in Molekül 1 und 2 ist bezüglich des Benzolrings nach entgegengesetzten Seiten aufgebogen. Sie sind aber nicht Bild und Spiegelbild, sondern sie diffe-

rieren im Detail in ihrem räumlichen Aufbau. Das ist ein charakteristisches Beispiel für den Einfluss des Kristallfeldes auf die Konformation von nichtstarrten Molekülen.

In Molekül 1 ist in bezug auf den Benzolkern die Ebene durch die Atome S(1), C(11), C(16), C(17), C(18) um $6,3^\circ$ nach der einen, die Ebene durch S(1), C(18),

Tabelle 7. Bindungslängen in den Molekülen des 6-Ring-Derivats

(σ = Standardabweichung)

Molekül 1			Molekül 2		
Atome	Distanz	σ	Atome	Distanz	σ
S(1)—O(12)	1,43 Å	0,01 Å	S(2)—O(22)	1,43 Å	0,01 Å
S(1)—O(13)	1,45	0,01	S(2)—O(23)	1,44	0,01
S(1)—C(11)	1,76	0,01	S(2)—C(21)	1,76	0,01
S(1)—C(19)	1,80	0,01	S(2)—C(29)	1,79	0,01
O(11)—C(17)	1,18	0,01	O(21)—C(27)	1,21	0,01
C(11)—C(12)	1,39	0,01	C(21)—C(22)	1,41	0,01
C(12)—C(13)	1,38	0,02	C(22)—C(23)	1,34	0,02
C(13)—C(14)	1,36	0,01	C(23)—C(24)	1,38	0,02
C(14)—C(15)	1,39	0,01	C(24)—C(25)	1,35	0,02
C(15)—C(16)	1,38	0,01	C(25)—C(26)	1,40	0,01
C(16)—C(11)	1,41	0,01	C(26)—C(21)	1,38	0,01
C(16)—C(17)	1,49	0,01	C(26)—C(27)	1,49	0,01
C(17)—C(18)	1,54	0,02	C(27)—C(28)	1,48	0,02
C(18)—C(19)	1,51	0,02	C(28)—C(29)	1,55	0,02
C(19)—C(110)	1,52	0,02	C(29)—C(210)	1,51	0,02
C(19)—C(111)	1,58	0,02	C(29)—C(211)	1,53	0,02
C(12)—H(11)	0,80	0,11	C(22)—H(21)	1,21	0,14
C(13)—H(12)	0,95	0,09	C(23)—H(22)	1,04	0,15
C(14)—H(13)	1,16	0,09	C(24)—H(23)	1,18	0,14
C(15)—H(14)	1,02	0,13	C(25)—H(24)	0,90	0,11
C(18)—H(15)	1,26	0,19	C(28)—H(25)	1,02	0,13
C(18)—H(16)	1,06	0,09	C(28)—H(26)	0,83	0,12
C(110)—H(17)	0,84	0,14	C(210)—H(27)	1,04	0,18
C(110)—H(18)	—	—	C(210)—H(28)	1,08	0,18
C(110)—H(19)	—	—	C(210)—H(29)	1,14	0,16
C(111)—H(110)	0,96	0,14	C(211)—H(210)	1,31	0,13
C(111)—H(111)	1,55	0,22	C(211)—H(211)	1,08	0,13
C(111)—H(112)	—	—	C(211)—H(212)	0,97	0,13

Tabelle 8. Bindungswinkel in den Molekülen des 6-Ring-Derivats

(Das erste Atom liegt in der Winkelspitze, σ = Standardabweichung)

Molekül 1			Molekül 2		
Winkel	σ		Winkel	σ	
S(1)—O(12)—O(13)	116,2°	0,6°	S(2)—O(22)—O(23)	118,0°	0,6°
S(1)—C(11)—C(19)	104,4	0,4	S(2)—C(21)—C(29)	102,4	0,4
C(11)—S(1)—C(16)	122,1	0,7	C(21)—S(2)—C(26)	122,1	0,6
C(16)—C(11)—C(17)	123,3	0,8	C(26)—C(21)—C(27)	122,5	0,8
C(17)—O(11)—C(16)	122,0	0,9	C(27)—O(21)—C(26)	120,3	0,9
C(17)—C(16)—C(18)	117,2	0,8	C(27)—C(26)—C(28)	120,2	0,8
C(18)—C(17)—C(19)	113,7	1,1	C(28)—C(27)—C(29)	117,4	0,9
C(19)—C(110)—C(111)	108,8	1,2	C(29)—C(210)—C(211)	109,8	1,1
C(19)—S(1)—C(18)	108,3	0,8	C(29)—S(2)—C(28)	105,9	0,8
C(11)—C(12)—C(16)	120,5	0,8	C(21)—C(22)—C(26)	120,5	0,8
C(12)—C(11)—C(13)	119,2	0,9	C(22)—C(21)—C(23)	119,8	1,0
C(13)—C(12)—C(14)	121,4	0,9	C(23)—C(22)—C(24)	120,7	1,0
C(14)—C(13)—C(15)	119,7	1,0	C(24)—C(23)—C(25)	120,1	1,0
C(15)—C(14)—C(16)	121,2	0,9	C(25)—C(24)—C(26)	121,0	1,0
C(16)—C(11)—C(15)	118,0	0,8	C(26)—C(21)—C(25)	117,9	0,8
C(12)—C(11)—H(11)	127	8	C(22)—C(21)—H(21)	111	7
C(13)—C(12)—H(12)	110	6	C(23)—C(22)—H(22)	120	8
C(14)—C(13)—H(13)	131	4	C(24)—C(23)—H(23)	116	7
C(15)—C(14)—H(14)	137	8	C(25)—C(24)—H(24)	113	7
C(18)—C(17)—H(15)	117	8	C(28)—C(27)—H(25)	108	7
C(18)—C(17)—H(16)	99	5	C(28)—C(27)—H(26)	109	9
C(110)—C(19)—H(17)	97	9	C(210)—C(29)—H(27)	124	10
C(110)—C(19)—H(18)	—	—	C(210)—C(29)—H(28)	130	10
C(110)—C(19)—H(19)	—	—	C(210)—C(29)—H(29)	107	8
C(111)—C(19)—H(110)	99	9	C(211)—C(29)—H(210)	101	6
C(111)—C(19)—H(111)	66	8	C(211)—C(29)—H(211)	116	7
C(111)—C(19)—H(112)	—	—	C(211)—C(29)—H(212)	111	8

C(19), C(110), C(111) steht nicht senkrecht auf dem Benzolkern. Die Abweichung beträgt $3,9^\circ$.

In Molekül 2 ist in bezug auf den Benzolkern die Ebene durch S(2), C(21), C(26), C(27), C(28) nur um $2,7^\circ$ in die eine, die Ebene durch S(2), C(28), C(29) aber um $48,4^\circ$ nach der anderen Seite geneigt. Der 6-Ring zeigt auch hier die Form eines Halbsessels. Der Sauerstoff der Ketogruppe weicht nur $1,9^\circ$ aus der Ebene des Benzolrings ab. Die beiden an S(2) gebundenen O-Atome liegen ebenfalls unsymmetrisch zur Ebene des Benzolkerns, ebenso die an C(29) gebundenen Methylgruppen. Die Ebene durch C(29), C(210), C(211) und die Ebene des Benzolkerns stehen mit $1,9^\circ$ Abweichung fast senkrecht aufeinander.

Die ankondensierten 6-Ringe sind in bezug auf den Benzolkern stärker aufgebogen als der 5-Ring. Die Atomabstände und Bindungswinkel der beiden Moleküle sind in den Tabellen 7 und 8 einander gegenübergestellt. Es sind nur die Bindungswinkel aufgeführt, soweit sie als Ergänzung der im Text angegebenen Winkel zur Beschreibung der Molekülstruktur notwendig sind.

Homothiochromanon-1,1-dioxid

Beim Homothiochromanon-1,1-dioxid wurden die Phasen mit einer Variante der symbolischen Phasenad-

ditionsmethode für zentrosymmetrische Raumgruppen bestimmt (Hechtfisher, 1969; Karle & Karle, 1963).

Aus der ersten Fouriersynthese konnte von den Atomen im Molekül nur der Schwefel eindeutig gefunden werden. Für die zahlreich auftretenden anderen Maxi-

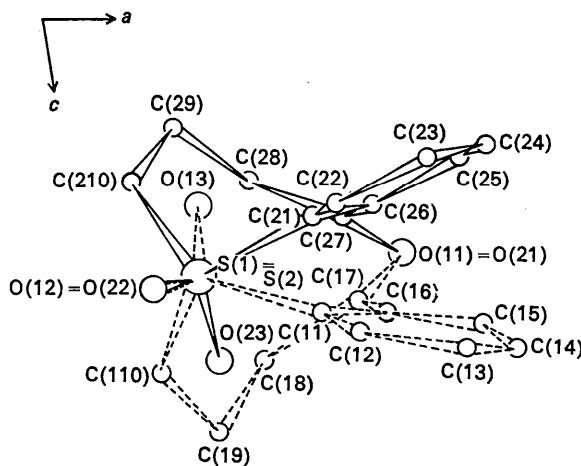


Fig. 6. Projektion der beiden in einer Punktlage gefundenen Moleküle des 7-Ring-Derivats in die x, z -Ebene.

Tabelle 10. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der Atome des 7-Ring-Derivats

Sämtliche β_{ij} sind mit 10^5 multipliziert

Molekül 1

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S(1)	0,1268	0,6191	0,2201	416	1845	1138	58	-50	-56
O(11)	0,3291	0,2667	0,1759	910	3285	4377	250	142	-66
O(12)	0,0813	0,7677	0,2310	770	2338	3862	389	-182	-229
O(13)	0,1312	0,5076	0,0949	910	2718	1421	-57	178	-176
C(11)	0,2448	0,6566	0,2662	500	1450	1412	-296	-76	-148
C(12)	0,2738	0,8110	0,2796	1103	2341	2167	-523	-294	-589
C(13)	0,3721	0,8241	0,3247	991	2794	1726	-618	461	-697
C(14)	0,4321	0,6974	0,3277	678	4148	3264	28	-158	-262
C(15)	0,3973	0,5505	0,3072	443	2315	3743	-169	-512	-33
C(16)	0,3054	0,5252	0,2735	516	2604	1690	-261	-40	179
C(17)	0,2734	0,3515	0,2544	884	1796	1696	729	64	-290
C(18)	0,1805	0,2829	0,3448	704	1889	2776	306	243	283
C(19)	0,1263	0,4075	0,4602	701	1922	1269	252	-61	-126
C(110)	0,0629	0,5176	0,3868	559	2169	1281	-1	182	72

Molekül 2

S(2)=S(1), O(21)=O(11), O(22)=O(12)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
O(23)	0,1370	0,5088	0,3363	812	3257	1735	97	-384	-38
C(21)	0,2461	0,6610	0,1172	293	1734	1693	-308	172	-218
C(22)	0,2716	0,8129	0,0920	381	1932	1835	-76	189	338
C(23)	0,3700	0,8458	0,0100	1340	2694	3646	-444	-1260	-11
C(24)	0,4270	0,7195	-0,0337	426	3130	3258	109	474	210
C(25)	0,3993	0,5681	0,0195	793	2263	2675	-30	262	-423
C(26)	0,3096	0,5312	0,0889	239	1886	1336	-63	184	298
C(27)	0,2746	0,3539	0,1170	597	2135	1860	356	30	241
C(28)	0,1876	0,2921	0,0691	727	1341	3500	-26	-156	-146
C(29)	0,1280	0,4011	-0,0202	712	2486	1533	32	22	-69
C(210)	0,0666	0,5211	0,0763	368	2100	2324	-212	-261	257

Mittlere Standardabweichung der Koordinaten

	x	y	z
S	0,00030	0,00060	0,00050
O	0,00160	0,00280	0,00290
C	0,00300	0,00520	0,00520

ma war eine Zuordnung der übrigen Atome nicht möglich, wenn man am angenommenen Molekülmodell festhalten wollte.

Bei eingehender Überprüfung der gemessenen Intensitäten konnte nahezu orthorhombische Symmetrie der Reflexe festgestellt werden, obwohl das Kristallsystem eindeutig monoklin war. Das Phänomen konnte durch Annahme einer statistischen Struktur erklärt werden. Auf Grund dieser Annahme konnte aus der Fouriersynthese der ankondensierte 7-Ring in zwei möglichen Lagen gefunden werden. Die restlichen vier Atome des Benzolrings in ihren zwei verschiedenen Positionen folgten aus zwei anschließenden Fourier- und einer Differenzfouriersynthese. Die kleinste-Quadrat-Verfeinerung mit isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren erbrachte einen Endwert des R -Faktors von 18,3%. Allerdings kann noch nicht mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden, dass die statistische Struktur durch eine Nahezu-Homometrie vorgetäuscht wurde. Entsprechende Untersuchungen sind noch im Gange. Die Schlüsse über die gewonnene Molekülstruktur dürften aber dadurch kaum berührt werden, da Nahezu-Homometrie bisher immer Translationsparameter be-

traf (Hoppe, 1962). Der hohe R -Faktor könnte aber auch darauf schliessen lassen, dass die Verfeinerung wegen der geringen Entfernung statistisch besetzter Maxima nicht mehr genügend konvergiert. Die gemessenen und berechneten Strukturparameter sind in Tabelle 9, die Atomparameter der beiden Moleküle in der Punktlage x, y, z sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Eine Projektion der in einer Punktlage gefundenen Moleküle in die x, y - und x, z -Ebene zeigen die Fig. 5 und 6. Die 7-Ringe sind bezüglich des Benzolkerns in entgegengesetzter Richtung durchgeklappt. Die beiden Moleküle können näherungsweise durch eine Spiegelebene ineinander übergeführt werden. Die ankondensierten 7-Ringe zeigen Wannenform und sind in bezug auf den Benzolring sehr stark aufgebogen.

In Molekül 1 ist in bezug auf die Ebene durch den Benzolring die Ebene durch S, C(11), C(16), C(17) um 1° in die eine, die Ebenen durch S, C(17), C(18), C(110) bzw. C(18), C(19), C(110) um 57° bzw. 114° in die andere Richtung geneigt. Bei Molekül 2 sind die entsprechenden Winkel 3° , 60° und 108° . Die Ketogruppe ist bei beiden Molekülen um ca. 38° aus der Benzolringebene herausgekippt. Durch die starke Aufbiegung

Tabelle 11. Bindungslängen in den Molekülen des 7-Ring-Derivats

(σ = Standardabweichung)

Molekül 1			Molekül 2		
	Distanz	σ		Distanz	σ
S(1)—O(12)	1,40 Å	0,02 Å	S(2)—O(22)	1,40 Å	0,02 Å
S(1)—O(13)	1,42	0,03	S(2)—O(23)	1,38	0,03
S(1)—C(11)	1,78	0,03	S(2)—C(21)	1,81	0,03
S(1)—C(110)	1,80	0,03	S(2)—C(210)	1,79	0,04
O(11)—C(17)	1,19	0,04	O(21)—C(27)	1,22	0,05
C(11)—C(12)	1,37	0,06	C(21)—C(22)	1,33	0,05
C(12)—C(13)	1,48	0,07	C(22)—C(23)	1,48	0,07
C(13)—C(14)	1,36	0,08	C(23)—C(24)	1,35	0,08
C(14)—C(15)	1,35	0,08	C(24)—C(25)	1,39	0,07
C(15)—C(16)	1,37	0,06	C(25)—C(26)	1,35	0,05
C(16)—C(11)	1,40	0,05	C(26)—C(21)	1,41	0,05
C(16)—C(17)	1,54	0,06	C(26)—C(27)	1,58	0,05
C(17)—C(18)	1,53	0,06	C(27)—C(28)	1,44	0,06
C(18)—C(19)	1,56	0,06	C(28)—C(29)	1,52	0,06
C(19)—C(110)	1,48	0,05	C(29)—C(210)	1,50	0,06

Tabelle 12. Bindungswinkel in den Molekülen des 7-Ring-Derivats

(Das erste Atom liegt in der Winkelspitze, σ = Standardabweichung)

Molekül 1			Molekül 2		
	Winkel	σ		Winkel	σ
S(1)—O(12)—O(13)	128°	2°	S(2)—O(22)—O(23)	130°	2°
S(1)—C(11)—C(110)	106	2	S(2)—C(21)—C(210)	104	2
C(11)—S(1)—C(16)	117	2	C(21)—S(2)—C(26)	117	3
C(16)—C(11)—C(17)	124	3	C(26)—C(21)—C(27)	122	3
C(17)—O(11)—C(16)	117	3	C(27)—O(21)—C(26)	116	3
C(17)—C(16)—C(18)	123	3	C(27)—C(26)—C(28)	124	4
C(18)—C(17)—C(19)	112	3	C(28)—C(27)—C(29)	118	4
C(19)—C(18)—C(110)	114	3	C(29)—C(28)—C(210)	116	3
C(110)—C(19)—S(1)	112	2	C(210)—C(29)—S(2)	114	3
C(11)—C(12)—C(16)	124	3	C(21)—C(22)—C(26)	124	3
C(12)—C(11)—C(13)	113	4	C(22)—C(21)—C(23)	118	4
C(13)—C(12)—C(14)	123	5	C(23)—C(22)—C(24)	117	5
C(14)—C(13)—C(15)	119	5	C(24)—C(23)—C(25)	120	4
C(15)—C(14)—C(16)	122	4	C(25)—C(24)—C(26)	124	4
C(16)—C(11)—C(15)	119	4	C(26)—C(21)—C(25)	115	3

des 7-Ringes liegen die beiden an den Schwefel gebundenen O-Atome sehr unsymmetrisch zur Bezugsebene.

Die Atomabstände und Bindungswinkel der beiden Moleküle sind in den Tabellen 11 und 12 einander gegenübergestellt. Es sind nur die Bindungswinkel aufgeführt, soweit sie als Ergänzung der im Text angegebenen Winkel zur Beschreibung der Molekülstruktur notwendig sind.

Diskussion

Die Strukturanalyse der drei heterozyklischen Schwefelverbindungen zeigt, dass die Komplanarität zwischen Benzolring und anneliertem Ringsystem mit zunehmender Grösse der ankondensierten Ringe immer stärker gestört ist. Der 5-Ring ist mit einer maximalen Abweichung von $17,8^\circ$ in bezug auf die Ebene durch den Benzolkern nur wenig, die 6-Ringe mit $43,4^\circ$ bzw. $48,4^\circ$ stärker und die 7-Ringe mit 108° bzw. 114° sehr stark aufgebogen. Die Ketogruppe steht beim 5- und 6-Ring-Derivat nur wenig, beim 7-Ring-Derivat aber stark aus der Ebene durch den Benzolring heraus. Die unsymmetrische Lage der an den Schwefel gebundenen Sauerstoffatome gegenüber der Benzolringebene nimmt

vom 5-Ring zum 7-Ring-Derivat mit wachsender Aufbiegung der ankondensierten Ringe zu. Der Winkel der Sulfonylgruppe O-S-O ist beim 7-Ring auffallend grösser als beim 5- und 6-Ring. Die Ebenen durch die Methylgruppen beim 5- und 6-Ring-Derivat stehen nahezu senkrecht auf der Ebene durch den Benzolkern.

Literatur

- AMANN, W. (1967). Dissertation, TH München.
 AMANN, W. & KRESZE, G. (1970). *Tetrahedron Letters*, XIV. Mitteilung, im Druck.
 DEHLER, J., GIOVANELLI, H., AMANN, W. & SCHNEIDER, W. (1967). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **71**, 655.
 HECHTFISCHER, S. (1969). Dissertation, TH München.
 HOPPE, W. (1962). *Z. Kristallogr.* **117**, 4.
 HOPPE, W. (1967). *Z. Kristallogr.* **61**, 1076.
 HOPPE, W. *et al.* (1969). Summer School Ottawa, Progr. Rep. im Druck.
 HUBER, R. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 353.
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1963). *Acta Cryst.* **16**, A4.
 KRESZE, G. & AMANN, W. (1968). *Spectrochim. Acta*, **24A**, 1283.
 ZECHMEISTER, K. (1969). Dissertation, TH München.

Acta Cryst. (1971). **B27**, 932

Structure Cristalline du Chlorhydrate de Tétraméthyl-2,2,6,6-pipéridone-4

PAR BERNARD REES ET RAYMOND WEISS

*Laboratoire de Cristallogénie, Institut de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg, * France*

(Reçu le 9 juillet 1970)

2,2,6,6-Tétraméthyl-4-piperidone (TMP) hydrochloride crystallizes in the monoclinic system (C2/c group) with two (TMPH⁺, Cl⁻) groups in the asymmetric unit. Sterical interaction between axial methyl groups causes a deformation of the whole TMP molecule, especially of certain dihedral and valency angles. The methyl hydrogen atoms are in nearly staggered positions. Hydrogen bonding groups 4 TMPH⁺ and 4 Cl⁻ ions around the twofold axes. Channels run through the crystal in the **b** direction, and are partially occupied by water molecules.

Introduction. L'effet réflexe

En étudiant la tétraméthyl-3,3,5,5-cyclohexanone et une série de composés analogues par des méthodes chimiques et physico-chimiques, Waegell & Ourisson ont mis en évidence un effet conformationnel baptisé par eux 'effet réflexe' (Sandris & Ourisson, 1958; Waegell & Ourisson, 1963; Waegell, Pouzet & Ourisson, 1963; Waegell, 1964). Cet effet consiste en 'une réflexion des contraintes diaxiales d'un côté à l'autre du cycle': les substituants méthyles axiaux en C(3) et C(5) (voir Fig. 1) de la tétraméthyl-cyclohexanone, soumis à une forte interaction stérique, sont responsables d'une déformation de l'ensemble du cycle, qui se manifeste par un 'pincement' des liaisons axiales

situées de l'autre côté de la molécule, en C(2) et C(6), et par une déformation des angles de valence.

Goaman & Grant (1964) ont déterminé par diffraction des rayons X la structure cristalline de la bromo-2 et de la dibromo-2,6-tétraméthyl-3,3,5,5-cyclohexanone. Ils ont observé entre les atomes de carbone des groupements méthyles axiaux une distance de 3,30 Å dans le premier composé et de 3,37 Å dans le second, alors qu'en l'absence de déformation du cycle, cette distance serait de 2,43 Å. A l'intérieur du cycle, les principales déformations concernent l'angle en C(4) (120 et 121°) et l'angle en C(1) (108 et 111°). La précision des résultats était malheureusement faible (écart-type moyen de 0,04 Å sur les longueurs C-C et de 2° sur les angles $\angle C-C-C$).

Il faut également mentionner l'étude structurale du radical nitroxyde tétraméthyl-2,2,6,6-piperidinol-4

* Equipe de recherche associée au C.N.R.S.