## Die Kristall- und Molekülstruktur von 2-Phenyl-4-acetylphenoxy-2,6-dimethylphenylimino-methansulfensäure

VON KATSUO KATO

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, 2 Hamburg 13, Grindelallee 48, Deutschland (B.R.D.)

(Eingegangen am 29. Januar 1971)

The crystal structure of 2-phenyl-4-acetylphenoxy-2,6-dimethylphenyliminomethanesulphenic acid ( $C_{23}H_{21}NO_3S$ ) was determined and refined by an X-ray analysis. This compound crystallizes in the space group  $P_{2_1/c}$  with cell parameters a=13.461, b=16.638, c=11.309 Å and  $\beta=123.55^\circ$ ; Z=4. The hydrogen bonded molecules form infinite chains parallel to the c axis.

## Einführung

2-Phenyl-4-acetylphenoxy-2,6-dimethylphenyliminomethansulfensäure (IMSS)



wurde von Wohlers (1970) im Rahmen seiner Arbeit über Primär-Oxydationsprodukte von Thion- und Dithiourethanen dargestellt und weitgehend untersucht. Die vorliegende Strukturbestimmung dient zur Vergewisserung des Vorliegens einer Sulfensäure, nicht aber eines hierzu tautomeren S-Oxids, sowie zur Lokalisierung der Wasserstoffbrücke, die die chemischen Untersuchungen nahegelegt haben.

An Sulfensäuren wurde bisher, soweit dem Autor bekannt, keine Kristallstrukturuntersuchung durchgeführt. Bereits liegt jedoch eine Strukturbestimmung an o-Nitrobenzolsulfensäuremethylester vor (Hamilton & La Placa, 1964). Die Abstände C-S und S-O sowie der Winkel C-S-O betragen bei dieser Verbindung jeweils 1,77, 1,65 Å und 100°, das Molekül ist planar.

#### Experimentelles

Aus den Schwenk- und Weissenbergaufnahmen wurden die Raumgruppe  $P2_1/c$  und die groben Gitterkonstanten bestimmt. Die Verfeinerung der letzteren erfolgte mit Hilfe eines Rechenprogramms von Eck (1970) anhand der mit einem Einkristalldiffraktometer (Fa. Siemens) durch  $\theta/2\theta$ -Abtastung gewonnenen Profile von starken Reflexen im höheren  $\theta$ -Bereich (Cu K $\alpha$ ). Es ergaben sich folgende Werte:

$a = 13,461 \pm 0,001$ Å	$V = 2111 \text{ Å}^3$
$b = 16,638 \pm 0,001$	$D_x = 1,232 \text{ g.cm}^{-3}$
$c = 11,309 \pm 0,001$	$\mu = 15,1 \text{ cm}^{-1}(\text{Cu } K\alpha)$
$\beta = 123,549 \pm 0.003^{\circ}$	

Die Intensitäten wurden an einem Kristall der Grösse  $0.46 \times 0.54 \times 0.69$  mm mit dem obengenannten Ein-

### Tabelle 1. Verfeinerte Parameterwerte

Mit Ausnahme der isotropen Temperaturfaktorkoeffizienten der Wasserstoffatome liegt das Komma links vor der ersten Dezimalstelle. Die in Klammern angeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der jeweiligen Parameterwerte. Die  $\beta$ 's sind auf den folgenden Ausdruck bezogen:

### $\exp\left[-(h^2\beta_{11}+k^2\beta_{22}+l^2\beta_{33}+2kl\beta_{23}+21h\beta_{31}+2hk\beta_{12})\right]$

	~	¥	-	1.00	f	د ت پ	÷23	631	e <sub>12</sub>			2	4	3
s	53626( 5)	17192(3)	14724( ()	610366-41	60460( A)	01081(-2)	00075(3)	00693(5)	00192(3)	E( 1)	44.21(24)	1.90(1.)	-6266(ji)	9,0(7
0( 1)	56893(10)	27262( 3)	62364(13)	0(2):(11)	UCHOR ( 6)	(1019(17)	CSC29( 7)	06406(11)	0C153( E)	B( 1)	96131137		o139(35)	11,9(10
0(2)	43522(15)	15891( 9)	-03642(16)	61,25(14)	00516()	01162(19)	-CO122( c)	66748(14)	-co142( 7)	B( 3)	9154(26)	1340(19)	2143(34)	10,8(8
0(3)	03324(14)	483481 (9)	1:296(21)	6 12:4:11.)	004621 21	02826(4c)	C00-6(12)	01459(21)	66059(8)	H(4)	7297 261	65-6(16)	6343(28)	7,8(6
Ň	51525(12)	260151 91	(2076(15)	((0))))))))))))))))))))))))))))))))))))	003581 01	009-1(20)	00000( 6)	UC144(13)	JOC62( 7)	H(5)	6068(31)	5845(21)	JUD0(J9)	12,1(11
c( 1)	47196(15)	24132(10)	• 6274(*9)	GU137(*4)	00339(7)	01081(24)	66084(10)	00575(16)	00045(8)	H(6)	166(31)	5384( C)	3293(19)	11,1(10
c( 2)	62739(16)	224-2(11)	42615(19)	(CS-9(1p)	06445( 6)	609751.4)	ULC44(10)	00613(17)	00167( 9)	H( 7)	δ091C-52	:631(*9)	4652(34)	9,9(8
C( 3)	73271(18)	26525(15)	47586(24)	(0905(18)	60693(12)	61379(31)	-06:47(15)	C0631(2C)	-60006(12)	1.( c)	4603(14)	6648(17)	3315(35)	9,7(8
0(4)	63647(22)	2:007(22)	1:029/32	00968(22)	011.0(19)	01689(42)	-00339(22)	00572(25)	CC165(17)	ні 9)	4532(31)	1459(23)	*	12,5000
C(5)	83716(29)	15695(23)	64147( 52)	01534(30)	01102(21)	01470(40)	00005(22)	00538(29)	00750(21)	H(10,	5201(26)	6675(21)	4794(36)	10,809
C( 6)	73275(30)	11720(15)	59652(22)	62699.365	CC585(14)	01434(36)	CG291(17)	01055(31)	CO683(18)	E(11)	0953(15)	5468(11)	1659(23)	5,665
0(7)	6/501(21)	14959(10)	46391(23)	01=28(24)	20457(9)	01254(29)	00102(12)	00982(23)	00320(12)	11(12)	3004(16)	56 5(**)	1517(21)	4.41 4
c(3)	73196(15)	34535(24)	4:04, 41,	C153E(35)	06297(19)	02375(60)	-60061(23)	01029(34)	-06-40(21)	8(13)	4034(16)	4221(***)	1153(20)	4,44 4
0(9)	51030(5+)	10741(1,)	40935(00)	6. ( ) . ( ) . (	CC44C(11)	02537(54)	00251(19)	01747(39)	00035(16)	h(14)	6310(,4)	5227(1p)	1:29(25)	7,8(6
3(10)	509.55(1.)	32376(11)	11757-191	6,0244(14)	00409( 5)	00951(22)	66058(10)	00426(15)	60068(8)	H(15)	2131(22)	-,645, 147	2530(19)	713C e
C(11)	21095(1-+)	10:93(10)	12.24 12.2	CC 9711-12	003391 77	20963(23)	00083(9)	06358(14)	00023(7)	E(16)	13:2.28)	< 127(19)	63 (31)	11,3(10
C(12)	15613(15)	3532361157	1 6 25 (16)	CC::4(14)	0C377. c)	01155(24)	UD108(10)	00472(15)	-00601(8)	H(17)	1941(23)	1760(10)	-634-(31)	0,4(7
2(15)	18671(14)	44. ( )	11936(19)	C: 70 (1+)	00351(7)	01066(24)	LC079(10)	00452(15)	00026(7)	H(10)	1461(24)	6431(-7)	-0351(32)	9,6( 0
0(14)	27753(16)	Sec. (12)	1.1.1.0	CC-1+(16)	00359(-6)	015.00(28)	COU58(11)	00634(18)	-00041( 9)	E(19)	1621 21)	6(19(14)	1339	1,CC (
0(15)	34062(17)	407. ((12)	1. 546(27-	CU35+(15)	064106 9.	01472(29)	06077(12)	00725(18)	~00011( 9)	11(20)	1238(17)	6000(13)	3042(23)	5,9(5
C(1E)	1:4:3(17)	503641112	11:00/(22)	66365(15)	CC392( č)	61236(27)	06058(11)	00556(17)	00074(9)	81212	1217(12)	2.79(12)	30001.51	ر المرد ال
C(17)	14012(25)	59_50(14)	1:003(35)	01275(26)	CC398( 9)	C2491(4c)	-00101(16)	01062(30)	00021(12)					
0(18)	18828(1))	.ie74(11)	15175(20)	CC=32(15)	CU351( E)	01045(24)	00059(10)	00353(15)	00012(8)					
C(19)	17954(25)	16111(13)	03503(26)	01823(30)	00414(10)	01261(31)	-00031(13)	00805(26)	-00096(13)					
0(20)	14868(29)	08254(15)	03742(30)	02408(39)	00396(10)	01558(38)	-00163(15)	00949(32)	~00190(16)					
3(21)	12655(23)	05744(14)	13598(27)	01585(26)	00384(10)	01483(35)	00059(14)	00439(25)	-00201(12)					
¢(22)	13636(20)	11107(13)	23435(26)	01147(20)	00447(10)	61464(32)	00130(13)	00581(21)	~00111(11)					
C(23)	15701(11)	15959(12)	23192(24)	00956(13)	CO395(8)	01277(28)	CC050(12)	00564(18)	-00037(9)					

# DIE STRUKTUR VON C23H21NO3S

## Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren ( $\times 10$ )

•	F0 FC	H 13 10	H FO FC	H FO FC	H FO FC	H FO FC		H FO FC	•	CO 7.	r (* (*				- F2 F2	-	77 70	ч	FO FC
					- 5:1 -		ងលើមើល ដោះ		aufilie an a second restant a firit a ran a firit a fir	ម្លេង សូមភ្លាស់ជាជម្លាស់ សំណើរ សេសស្ថាល់ សូមភ្លេស សូមភ្លេស សេសស្ថា អាវីមាសិម្សាម៉ាល់ ១២១១ ខេត្ត ១៩១ ។ សេទី សុមភូមិ សេសស្ថា សេសស្ថាល់ សេសស្ថា សេសស្ថា សេសស្ថា សេសស្ថា សេសសាថា សេសសាថា សេសសាថា សេសសាថា ។ សេទី សុមភូមិ សេសសាថា សេសសាថា សេសសាថា សេសសាថា សេសសាថា សេសសាថា សេសសាថា សេសសាថា ។ 				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	<ul> <li></li></ul>		·		
3456747111113 -77547491111 -774567461121 -77554789112 -72256789112 		d. nra		<sup>1</sup> <sup>11</sup> - 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1.		1		יון גנון גנו גני. עדינוסטיין פיניטייטיין גנייניטייטייטייטייטייטייטייטייטיטייטיטי				2.4.1.2.1.2.4.1.1.2.1.1.2.1.1.2.1.1.2.1.1.2.1.2		49+1754581213777147 3 999 5 7 94 7 137 138 5 7 4 5 8 4 4 7 8 4 5 8 7 2 8 5 8 5 8 5 8 5 8 5 8 5 8 5 8 5 8 5 8			\$19.43 1144 * \$15 8 91 11 7 1 4 86 0 4 7 11 10 1 8 7 17 7 8 7 18 7 18 7 18 7 1		
123587892 012734969112 1235879711 1123549697 12349697 12349697 012		ងធំដែល ពោទទេ (ទេ៤) ១៩ (ទេ៤) ១៩១៦ (លំព័ណ៌) ដែល ពោទ (ទេ៤) ១៩ ១៩ ១៩ ១៩ ១៩ ១៩ ១៩ ១៩ ១៩ ១៩ ១៩ ១៩ ១៩					۲۵۵۹ (۲۰۰۵ ۵۵ ۵۰ ۵۰ ۵۰ ۵۰ ۵۰ ۲۰ ۲۰ ۲۰ ۲۰ ۲۰ ۲۰ ۲۰ ۲۰ ۲۰ ۲۰ ۲۰ ۲۰ ۲۰						144114814148144 1441148 144144	28 403 403 403 403 403 403 403 403		2567 32000 8765 432		5-4-3-21-27-4	2200

Tabelle 2 (Fort.)

¥	٢٥	FC .	н	F C	FC	H	FO FE	×	FC 1	F C	н го	FC	н	r::	÷ •	· • • •	52	н	F C	rc -	- FC	F 2	•	t. t	•	F C	67	н F	e re	۲	FS FC	н	nt i	/o	50	50
. •	1.5 .	•?	-3	29	26	2 :	29 -132	4	82 -	85 -:	7 115	-116	- 6	59 -		263	-269	-5	21 -	28	4410	- • •	- 6	17 -7	a -:	28	-24	-4 3	• • 28	- 3	29 -26	- 5	67 /	,7 <b>-</b> 1*	36	47
-	19 .	-27	-?	60 91	41	4	36 34	•12	46	42 -	0 39 8 99	-98		36 -	14	267	264		31	31 - 1 67 - 1	2 02	- 91	-3	30 -1		37	-21	-2 :5	8 -109	-1	35 -33	- 3	32	10 -7	109	*106
- 1	50	45	ė	29	26	5	15 -5	-11	58 -	52 -	7 53	56	- 2	14	•	248	247	•2	65 -		1 110	107	-2	29 -2	6 7	125	112	1 8	1 81	0	11	-2	53 -	17 -5	57	53
	16	-10	2	87	-81 -1	3 *	75 70	.,	54	éő -	5 33	22	-1	37 - K=16 L+		22	-156	3	49	50	\$ 26	23	-8	69 7	8 +13	58	53	1 9	5 73	-11	35 -33	-	29	36 -3	25	25
- 3	66	65	3	154	158 -1	1	29 75	- 6	748 -2	54 •	4 153	-145	-5	34	0	63	62		K=7 L*		2 20	35	- /	£	5 -12	44	-43	2 2	6 •27	-1-	44 43			-2	:5	*
1	A5 -	- 7 0	5	5.	45	ć ć	3 34		137 -1	37 -	2 36	-34	-3	33		20	25	-12	19	15 -	6 65	- 6 9	•••	65 6		177	.8:	-13 15	: •97	- 8	30 39	•12	48 -	15 -17	20	21
۰.	56			×:2 -	2A -		45 -48 58 47	-3	135 1	63 - 14	1 145	142		Kai Lo		20	-24		43 -	5e -	6 64	-8-	~ *	24 -2	5 - 6	86	-63	-12 1	7 17	-7	22 -23	-11	169 1	-12	48	• • • •
- A	41	-74	-12	114	:23 -	5		-1	145 1	36	2 30	- 28	•12	33 -	1	414	219	- 9	57 .	56 -	3	-192	-:3	4: -4	1 -	5e	53	-10 5	6 53	- 9	109 -116	- 9	78 .	17 -10	81	-83
- 6	50 .	- 59	-18	54	-53	2	33 35	1	52 •2	53	**12		•11	131 1	2 -12	99	-49	-6	37	95 - 36 -		44	-11 -1	232 -23		1.5	107	-8 3	7 02 3 34		43 48	-8	25	6 -9	135	+135
- 5	47 28	84	- 2		-63	?	42 34	2	33 -	30 -1	3 43	41	- 1	3* -	4 -11	251	257	-5	62 -	65	1 81	-7;		15P 16	I	66	- 67	-6 7	4 -83	-1	33 -31		66 6	.3 -7	78	79
- 2	-3 -	- 6 -	-7	8-	- A 2	ż	34 37	4	17 -		2 28	- 24	-7		3	1 25		-3	: 32 -1	.,			-e :	3:0 3*	2 -1	\$2	- 99	-4 7	3 -69	-11	85 .77	-2	33	-5 -3	35	32
	11	19	-6	37	-35	2	94 -97 71 75		24 .	· ·	7 1-2	-101	- 6	137 :	-	30	-31	-2	159 1	55 -	3 45	-52	- , ,	57 5	1 1	28	3"	-3 6	4 67	-13	50 51	-1	76 -1	2	##° L	<sup>211</sup> .
. '	(a1) (	• 2	-4	169 -	1 1 5	5	26 +28	-12	41 .	36 -	5 139	•138	- 4	20	2 -	122	121	1	59	58 -:	32	- 31	-5	232 -23	4 -: 1	46	52	-1 1	, ,	- 6	92 91		(34 [.+1	-12	34	- 32
	36	-24	-2	5.	-43 -1	2 *	36 L#3 87 -62	-15	79	70	4 71 3 A4	6.	-3	191 1		18	21	2	· ·	20		-21	-2		2	101 -	-101	1 2	4 25		105 104	-12	103 -1	13 -11	01	+ 62
- 2	.44	• • 2	-1	24	-15 -1	: :	104	-8	57		? .*?		-1	34		128	•:24		**8	-	* :63	185	- <u>:</u> .	44 5	3 -9	95	-91	**8	L = 10		118 +115	- 9	127 -1		173	103
-: 3	148			169 -	140	¢	68 -64	- 6	101 -1		1 43	-+e	ĩ	"	- 0	93	- 9 -	-12	94		5 1.9	-55		76 -7	· - ·	45	47	-11 3	4 36	- 3	27 -26	- 7	136 -1		56	•••
-1-	112 -1	12*	3	27	-20 -	5 2	34 -73A 86 -29:	-3	26	39 22 -1	2 24	- 6 22	3		15 1	113	•111	-11	23 -	33 -	4 31	34	2.0	63 -6 5 L - 1 -	2 .9	21	16	-10 3	5 -68	-2 *:	38 -35	- 6	122 12	-2 -9	37	-37
- 9	53	64		× 3 -		4 2	57 267	• 2	85	81 -1	1 79	-74	4	3	9	00	65	- 0	22	16 -	3 . 19	-65	-13	56 5	8 - 3	197	-192	-6 2	-28	- 9	39 35			16 -3		-45
- 7	17		-11	127 -	178 -	2 1	41 140	-1		53 -	9 89	-88	•:3			16	19	-7	87	80 -		-21	-15	84 -9			-04		3 36	-7	89 99	-2			ו1 .	40 411
- 5	120 -1	122	•15	34	33 -	1 3	2 -367	2	12 .	55 •	7 42	-41	-12	159 1	2	**5	1 4 9	• 6	÷.	-5		2	-6	77 A	2 5	7	71	• 3 8	75	• 6	1-3 -104	٠.	38 •4	4 •12	20	19
-4	92	85	-8	67	- 6 3	1 1	31 -142		K#12 L#		5 83	.78	•10	22 -	3 .12	176	109	• 3	2	13	1 2	• •	-7	75 17	3 -13	41	35		3 97	-4	52 -59	-13	27	-1-	30	24
-2	162 1	147		154	176	3	64 84 62 •61	12	17	18 -	4 49 3 66	-59		27	1 1	33	-31	-1	105 +1		1 41	-64	-5 5	288 - 29 184 - 19		22	• 27	-13 6	6 62	-3,.	14 1410	• • • •			103	104
:	147	145	- 3	171	175	۶.	16 16	•11	23	12 :	2 63	-54	- 2	21	1 .	26	-27	1	42	1 1		81		66 -4 244 25	9 -7	175	*64	•12 4		:2	63 64	-8	42	4 -7	120	-125
ż	256 -	275	ĭ	21	-21 -1	<b>،</b> `	34 31	-9	46	46	1 48	47	-4	107 -1		125	-123	· ·		÷ -	,	•:13	-2	413	8 -5	85	-81	-10 5	7 •54	- *	•1 . • : !	- 6	27	12 .4	32	3.
-	19	15	4	33	-32 -1	2 1 1	23 +125	-9	106 -1	33 22 •1	1 38	- 30	-3	83	3 -	100	-147	-13	29 .	27 - 58 -	1 27	29	-1	23 - 2 127 - 13	4 .3	112	•20	.7 4	3 29 5 45	-12	32 -25			;; •3	55 K#11 .	
5	37	43	- • •	X44 L	• 9 • 1	0 1	13 112	- 6	23	15 +1	51	46	-1	67	• •	95		+15	.72 -		2 36	- 33	2	61	7 -2	48	-92	-6 7	71	- 2	35 -36	- 3	36	19 +10	58	57
-13	57	-51	-15	116	110	ě 1	41 39		85 1		8 30	-25	1	37	8	61		-8	57	56 *:	:	11	-13	21 1	2 6	58	43		ć -51	- 6	19 -18	-1	53	58 -6	39	-4-
2	29	-72	-9	140 -	-77 -	7 1	86 -181 74 AR	-3	21	?? :	4 37	-::	ŝ	100 -1	2	18	19		55 .		8 33	- 69	-12	78 -A	3	406 L	10	•2 1	6 •16	- 3	67 64	- • *	-6 L-11		103	162
-12	118 1	116	.,	192	105 -	5	28 21	-	68 -		2 45	41	- Ă	14	1	×16	- * 9	- 4	15. •1		4 25	32	-10 1	167 - 16	5 -12	38	-34		2 85		*? L=11	- 6	50 -	19	K#12 L	-11
- 9	215	22*		27	25 -	2	64 63	e 1	26	26	1 40	-21	•13	29	9 1	23	27	-2	132 -	12 -	1 53	-15	., ,	52 4	e -11	59	-31	-9 2	1=10	-12	72 -76	- 4	44 -	-1 •9 -3 •A	22	-23
-7	12 .	-27	-?	- 38	136 -	1.	57 61	3	33 -	34	K=15	8	•	124 1		63	*64	-1	95		. * ::		-	00	3 -6	39	39	-8 10	2 +123		212 256	- 3	10 1		22	-23
- 5	225 -1	219	è	214 -	272	ĩ	35 34	•12	21	25	42	37	-8	224 -2	6 .1	1.95	103	ĭ	40 -	56 -	9 is	35	- 1 1	10 1	•	141	145	-5 6	53	-7	82 84	· · ·	07 . 1	, ••	•2	
-4	26	22	:	129	114	3 1	22 119	-11	06 1	- 64	8 69	-58	- 7	144 1	17 +8	127	-124	2	53		/ 12	39	-2 1	120 -12	1 -5	93	-88	*4 9	<b>-</b> 91	-6	123 -119	-13	49	/3		

kristalldiffraktometer im Betriebsmodus 5-Werte-Messung unter Verwendung von Cu  $K\alpha$ -Strahlung gesammelt. Ausser den üblichen Korrekturen wurden die Intensitäten gegen Absorption korrigiert. Die Messungen mit dem Diffraktometer wurden von Eck ausgeführt, die benutzten Programme sind von ihm geschrieben. Es standen 3169 symmetrie-unabhängige Intensitätswerte zur Verfügung.

#### Strukturbestimmung und -verfeinerung

Die Struktur wurde durch direkte Vorzeichenermittlung nach der Tripelprodukt-Beziehung mit Hilfe des Verfahrens der symbolischen Addition von Karle & Karle (1966) bestimmt. Von den insgesamt achtundzwanzig schweren Atomen liessen sich fünfundzwanzig auf den anhand der direkt ermittelten Vorzeichen berechneten Fourierdiagrammen lokalisieren, die restlichen drei Atome zeigten sich deutlich bei der darauf folgenden Fouriersynthese. Die elf aromatischen Wasserstoffatome wurden in den berechneten Positionen angenommen. Die Lokalisierung der zehn übrigen Wasserstoffatome erfolgte mit Hilfe einer Differenz-Fouriersynthese. Für die o.a. Fouriersynthesen wurde ein Rechenprogramm von Kraeft (1966) benutzt. Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe des Programms ORFLS von Busing, Martin & Levy (1962) verfeinert, wobei die Summe von  $w(|F_o| - |F_c|)^2$  minimalisiert wurde. Das Gewicht w errechnete sich aus der nach der Statistik der Impulszählung ermittelten Standardabweichung der betreffenden Strukturamplitude. Für die schweren Atome wurden die Atomformfaktorkurven von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964), für das Wasserstoffatom die von Stewart, Davidson & Simpson (1965) verwendet. Aus technischen Gründen wurden die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren und die Koordinaten jeweils in getrennten Zyklen variiert. Von den in Tabelle 1 angeführten Parameterwerten ergaben sich die Temperaturfaktorkoeffizienten aus dem vorletzten Zyklus, die Koordinaten aus dem letzten Zyklus. Die dort angegebenen Standardabweichungen sind entsprechend geringfügig unterschätzt. Die berechneten und beobachteten Strukturfaktoren sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Der *R*-Wert betrug 0,049.

### **Molekulare Struktur**

Fig. 1, gezeichnet durch das Programm ORTEP von Johnson (1965), stellt die räumliche Anordnung der schweren Atome dar, die Ellipsoide begrenzen den Bereich der 20-prozentigen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome. Die Bindungsabstände und -winkel sind mit Hilfe des Programms ORFFE von Busing, Martin & Levy (1964) berechnet und jeweils in Fig. 2 und 3 eingezeichnet. Die geschätzten Standardabweichungen sind bei Abständen X-X von 0,002 bis 0.005 Å, bei X-H von 0.02 bis 0.04 Å, bei Winkeln X-X-X von 0,1 bis 0,3° und bei X-X-H und H-X-H von 2 bis  $3^{\circ}$  (X = C, N, O oder S). Die signifikante Abweichung der Abstände C(1)-N 1,264, C(1)-S 1,754 und S-O(2) 1,624 Å von den entsprechenden 1,34, 1,65, 1,50 Å des Thioacetanilid-S-Oxids (Jarchow, 1969) und 1,308, 1,659, 1,528 Å des Thioacetamid-S-Oxids (Walter, Holst & Eck, 1970) schliesst das Vorliegen eines S-Oxids aus. Vielmehr bestätigt die eindeutige Zugehörigkeit des H(1) zum O(2), nicht aber zum N, dass es sich um eine Sulfensäure handelt. Obwohl keine intramolekulare Wasserstoffbrücke gefunden wurde, legt die Lage von O(2) die Annahme nahe, dass in verdünnter Lösung zwischen O(1) und HO(2) eine intramplekulare Wasserstoffbrücke bestanden hatte, die jedoch bei der Kristallisierung zugunsten der später zu erwähnenden intermolekularen Wasserstoffbrücke aufgegeben wurde. Das Vorliegen dieser intramolekularen Wasserstoffbrücke wurde von



Fig. 1. Stereodiagramm eines Moleküls. Die Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

## Tabelle 3. Gleichungen der LSQ-Ebenen, Abweichungen $(Å \times 10^3)$ der Atome von den Ebenen und Winkel zwischen den Ebenen

Die Gleichungen beziehen sich auf das Kristallachsensystem. Die die jeweilige LSQ-Ebene difinierenden Atome sind mit \* markiert,



Winkel zwischen den Ebenen in Grad: I-II 85,7 I-III 86,5 III-IV 43,2 III-V 3,2

Wohlers u.a. aufgrund der Tatsache stark angenommen, dass aus Dithiourethanen durch Oxydation keine Sulfensäuren sondern S-Oxide entstehen. Die Stabilisierung der Sulfensäure, die er der  $O(2)-H\cdots O(1)$ Wasserstoff brücke zuschreibt, wird im Kristall offensichtlich von der obengenannten intermolekularen Wasserstoff brücke übernommen.

Die Ergebnisse der mit dem Programm LSQPL von Chastain (1963) erfolgten Berechnung der LSQ-Ebenen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Bemerkenswert ist hierbei die Tatsache, dass das Atom O(2) zusammen mit den Atomen C(1), N, O(1) und S gut angenähert in einer Ebene liegt. Dies kann wohl ein durch Packung bedingter Zufall sein, kann aber auch einen geringen  $\pi$ -Charakter der C-S Bindung nahelegen. Die letztere



Fig. 3. Bindungswinkel (°).

Annahme ist wahrscheinlicher angesichts des Befundes an Sinigrin (Marsh & Waser, 1970), das eine ähnliche Atomanordnung enthält. Marsh & Waser fanden zwischen dem an das Schwefelatom gebundenen Kohlenstoffatom und der durch dieses Schwefelatom und vier andere Atome definierten LSO-Ebene einen Abstand von 0,20 Å. Sie nahmen auch die Delokalisierung von  $\pi$ -Elektronen über die Bindungen N–C–S an, jedoch zur Erklärung der guten Akzeptoreigenschaft des Stickstoffatoms bei Wasserstoffbrückenbildung. Der C(1)-S Abstand des IMSS stimmt mit dem von ihnen berichteten Wert 1,76 Å sehr gut überein. Die  $\pi$ -Elektronen zwischen C(1) und N werden durch die des an N gebundenen Benzolrings nicht beeinflusst, da sie zueinander beinahe senkrecht stehen. Daher ist es erlaubt, den C(1)-N Abstand des IMSS mit dem entsprechenden 1,29 Å von Sinigrin zu vergleichen. Obwohl die Differenz zwischen  $2\sigma$  und  $3\sigma$ liegt, lässt sie sich auf den unterschiedlichen Bindungswinkel am Stickstoffatom zurückführen. Da dieser Winkel 117.1° des IMSS offensichtlich aus sterischen Gründen grösser ist als der entsprechende 109,4° von Sinigrin, hat die  $\sigma$ -Bindung zwischen C(1) und N des ersteren mehr s-Charakter und ist daher kürzer. Die mittleren C-C Abstände der drei Benzolringe des IMSS betragen 1,385, 1,385 und 1,379 Å. An den angeführten Abständen und Winkeln wurde keine Korrektur gegen Starrkörperschwingung ausgeführt.

### Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von IMSS besteht aus durch van der Waalssche Kräfte gebündelten Ketten von Molekülen (Fig. 4). Innerhalb einer molekularen Kette sind die benachbarten Moleküle durch eine intermolekulare Wasserstoffbrücke geknüpft. Der Winkel H(1)–O(2)–N' beträgt 4°. Die von Wohlers bei analogen Ver-



Fig. 4. Projektion der Kristallstruktur in Richtung.

bindungen in konzentrierter Lösung durch Infrarot-Spektren nachgewiesene intermolekulare Wasserstoffbrücke ist offenbar von dieser Art. Die Ketten laufen parallel [001] und liegen in der Gleitspiegelebene, so dass jedes zweite Molekül einer Kette enantiomorph zu den benachbarten der gleichen Kette ist. Einer Elementarzelle gehören zwei Ketten an, die durch die Symmetrie-Operation einer zweizähligen Schraubenachse bzw. eines Symmetriezentrums ineinander überführt werden. Abgesehen von den Abständen der Wasserstoffbrücke wurden keine intermolekularen Abstände gefunden, die bedeutend kürzer als die Summe der van der Waalsschen Radien sind.

Die Rechnungen wurden an der Rechenanlage IBM/360-75 beim Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg, an der TR 4 im Rechenzentrum der Universität Hamburg und an der IBM 7084 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt durchgeführt.

Herrn Professor H. Saalfeld (Min.-Petrogr. Inst. d. Univ. Hamburg) danke ich für sein förderndes Interesse. Herrn Professor W. Walter und Herrn Dr K. Wohlers (Inst. für Org. Chem. und Biochem. d. Univ. Hamburg) danke ich für die Anregung dieser Arbeit und für die Überlassung des Untersuchungsmaterials. Für die Bereitstellung der Rechenzeit am IBM/360-75 danke ich Herrn Dr H.-O. Wüster (DESY, Hamburg). Für die Messung am Einkristalldiffraktometer und für die Hilfeleistung bei Rechenarbeiten gilt mein Dank jeweils Herrn Dr J. Eck und Frl C. Dettmann (Min.-Petrogr. Inst. d. Univ. Hamburg). Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung des Arbeitsmittels.

## Literatur

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CHASTAIN, R. V. (1965). Least-squares Line and Plane Program in X-ray 63, Dept. Chem. Univ. Washington and Univ. Maryland.
- Еск, J. (1970). Unveröffentlichtes Programm.
- HAMILTON, W. C. & LA PLACA, S. J. (1964). J. Amer. Chem. Soc. 86, 2289.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). Acta Cryst. 17, 1040.
- JARCHOW, O. (1969). Acta Cryst. B25, 267.
- JOHNSON, C. K. (1966). ORNL-3794, Revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). Acta Cryst. 21, 849.
- KRAEFT, U. (1966). Unveröffentlichtes Programm.
- MARSH, R. E. & WASER, J. (1970). Acta Cryst. B26, 1030.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). J. Chem. Phys. 42, 3175.
- WALTER, W., HOLST, J. & ECK, J. (1970). Privatmitteilung. J. Mol. Struct. Im Druck.
- WOHLERS, K. (1970). Dissertation, Fachbereich Chemie, Univ. Hamburg.