

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturaktoren (x 10)

Table with 23 columns (h, FO, FC, h, FO, FC, h, FO, FC, h, FO, FC, h, FO, FC, h, FO, FC, h, FO, FC, h, FO, FC) and multiple rows of numerical data representing observed and calculated structure factors.

Tabelle 2 (Fort.)

Table with multiple columns of numerical data, likely representing diffraction intensities or coordinates. The table is organized into several groups of columns, each with a header (e.g., 'h', 'k', 'l', 'F'). The data consists of various numerical values, some with signs, arranged in a grid-like structure.

kristalldiffraktometer im Betriebsmodus 5-Werte-Messung unter Verwendung von Cu K α -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.

Von den in Tabelle 1 angeführten Parameterwerten ergeben 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 Strukturformfaktoren sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Der R-Wert betrug 0,049.

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 Impulsählung ermittelten Standardabweichung der betreffenden Strukturamplitude. Für die schweren Atome wurde 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.

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° (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 intramolekulare Wasserstoffbrücke bestanden hatte, die jedoch bei der Kristallisierung zugunsten der später zu erwähnenden intermolekularen Wasserstoffbrücke aufgegeben wurde. Das Vorliegen dieser intramolekularen Wasserstoffbrücke wurde von

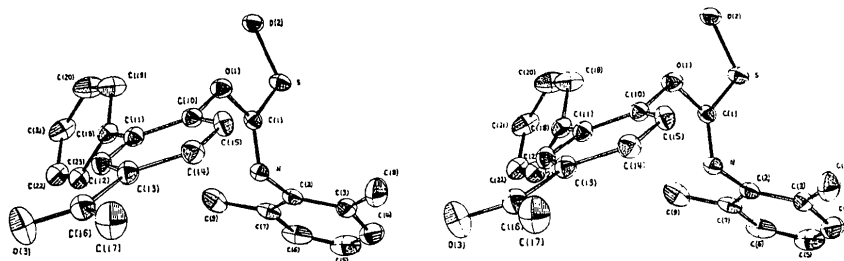


Fig. 1. Stereodiagramm eines Moleküls. Die Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

Tabelle 3. Gleichungen der LSQ-Ebenen, Abweichungen ($\text{\AA} \times 10^3$) der Atome von den Ebenen und Winkel zwischen den Ebenen

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

I.	$9,1844x + 11,965y - 5,5036z = 6,1465$
II.	$-7,7539x + 7,7051y + 9,9488z = 1,1009$
III.	$1,6310x - 1,3790y + 8,5657z = 1,0657$
IV.	$10,057x - 3,8741y + 1,1983z = 1,2187$
V.	$1,2327x - 0,5684y + 8,8076z = 1,4216$

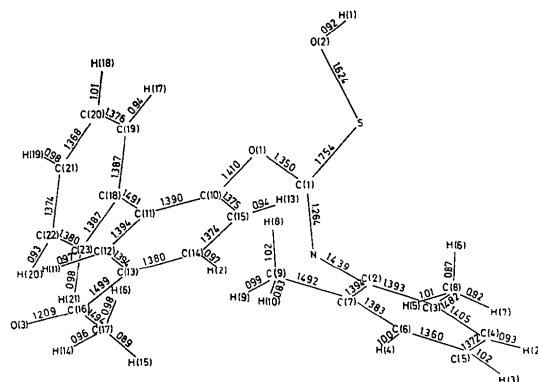
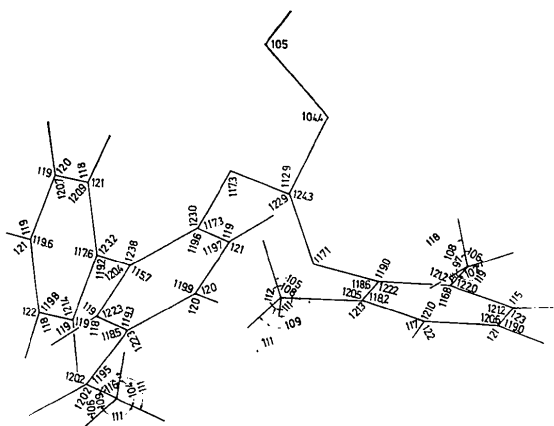
	I	II	III	IV	V
S	-80*				
O(1)	-42*		122		
O(2)	75*				
O(3)					00*
N	62*	-96			
C(1)	-15*				
C(2)	55	4*			
C(3)		1*			
C(4)		-3*			
C(5)	110	1*			
C(6)		4*			
C(7)		-6*			
C(8)		-28			
C(9)		-41			
C(10)	15		9*		
C(11)			-7*	32	
C(12)			-2*		
C(13)	-8		9*		40
C(14)			-8*	37	
C(15)			-2*		
C(16)			51		00*
C(17)					00*
C(18)			71	7*	
C(19)				-5*	
C(20)				-2*	
C(21)			-226	6*	
C(22)				-3*	
C(23)				-3*	
H(1)	-781				
H(2)		51			
H(3)		-37			
H(4)		-65			
H(11)			-30		
H(12)			-3		
H(13)			2		
H(17)				-10	
H(18)				19	
H(19)				39	
H(20)				-19	
H(21)				15	

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 $O(2)-H \cdots O(1)$ Wasserstoffbrücke zuschreibt, wird im Kristall offensichtlich von der obengenannten intermolekularen Wasserstoffbrücke 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 π -Charakter der C-S Bindung nahelegen. Die letztere

Fig. 2. Bindungsabstände (\AA).Fig. 3. Bindungswinkel ($^\circ$).

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 LSQ-Ebene einen Abstand von 0,20 Å. Sie nahmen auch die Delokalisierung von π -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 π -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 2σ und 3σ liegt, lässt sie sich auf den unterschiedlichen Bindungswinkel am Stickstoffatom zurückführen. Da dieser Winkel $117,1^\circ$ des IMSS offensichtlich aus sterischen Gründen grösser ist als der entsprechende $109,4^\circ$ von Sinigrin, hat die σ -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-

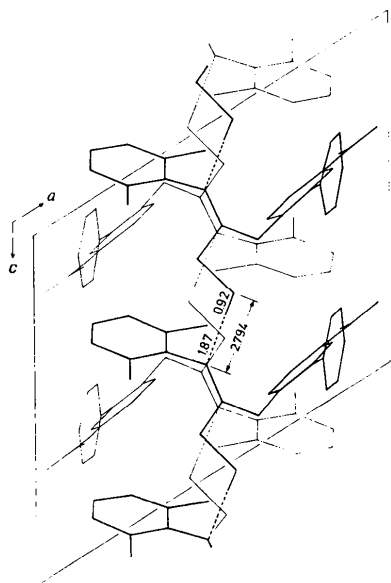


Fig. 4. Projektion der Kristallstruktur in Richtung.

bindungen in konzentrierter Lösung durch Infrarotspektren 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 Schraubachse 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.
- ECK, 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.