

Die Kristall- und Molekülstruktur des Primär-Oxydationsproduktes von *S*-(2-Methoxyphenyl)-*N*-(2,6-dimethylphenyl)-dithiourethan

VON KATSUO KATO*

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, 2 Hamburg 13, Grindelallee 48, Deutschland (BRD)

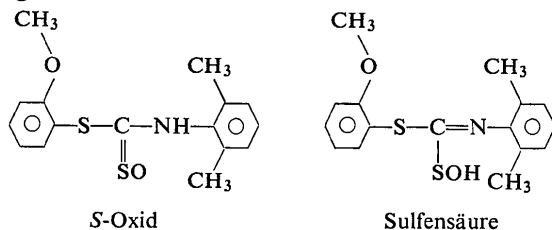
(Eingegangen am 12. Januar 1972)

The primary oxidation product of *S*-(2-methoxyphenyl)-*N*-(2,6-dimethylphenyl)dithiourethane crystallizes in the space group $P2_1/c$ with cell parameters $a = 8.165$, $b = 21.654$, $c = 20.190$ Å and $\beta = 110.79^\circ$; $Z = 8$ ($C_{16}H_{17}NO_2S_2$). Based on 3227 intensities, the structure was solved and refined to $R = 0.053$. The crystal seems to be a solid solution of *S*-oxide and sulphenic acid.

Einführung

Das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Material wurde von Wohlers (1970)† im Rahmen seiner Arbeit über Primär-Oxydationsprodukte von Thion- und Dithiourethanen durch Oxydation von *S*-(2-Methoxyphenyl)-*N*-(2,6-dimethylphenyl)-dithiourethan dargestellt und mit Hilfe von Ultrarotspektren untersucht. Das Ultrarotspektrum (in Kaliumbromid) kann jedoch wegen der erkennbaren C=N-Bande neben der *S*-Oxid-Bande keine eindeutige Auskunft darüber geben, ob ein *S*-Oxid oder aber eine Sulfensäure vorliegt. Nach Wohlers scheint dieses Material als Mischung von *S*-Oxid und Sulfensäure vorzuliegen.

Die vorliegende Arbeit dient der Klärung dieser Frage.



Experimentelles

Aus Schwenk- und Weissenbergaufnahmen wurden die Raumgruppe $P2_1/c$ und die groben Gitterkonstanten bestimmt. Die genauere Messung der letzteren erfolgte auf einem Einkristalldiffraktometer (Fa. Siemens). Es ergaben sich folgende Werte:

$$\begin{array}{ll}
 a = 8,165 \pm 0,003 \text{ \AA} & Z = 8 (C_{16}H_{17}NO_2S_2) \\
 b = 21,654 \pm 0,008 & V = 3337 \text{ \AA}^3 \\
 c = 20,190 \pm 0,008 & D_x = 1,27 \text{ g.cm}^{-3} \\
 \beta = 110,79 \pm 0,02^\circ &
 \end{array}$$

Die angegebenen Fehlergrenzen sind Schätzwerte. Eine Intensitätsmessung an dem obengenannten Ein-

kristalldiffraktometer im Betriebsmodus 5-Werte-Messung wurde wegen starken Intensitätsabfalls des Referenzreflexes abgebrochen. Ein erneuter Messversuch, der an einem *ca.* $0,2 \times 0,2 \times 0,4$ mm grossen Kristall unter Verzicht auf Reflexe im höheren θ -Bereich ($\max. \sin \theta/\lambda = 0,49$) und auf Messgenauigkeit sehr rasch durchgeführt wurde, verlief ohne nennenswerten Intensitätsabfall. Es wurde $Cu K\alpha$ -Strahlung verwendet. Die Messungen wurden von Eck & Adiwidjaja (1971) durchgeführt, die hierfür benötigten Programme sind von Eck (1970) geschrieben. Die Intensitätsdaten wurden den üblichen Korrekturen unterzogen, auf die Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Es standen 3227 symmetrie-unabhängige Intensitätswerte zur Verfügung, von denen etliche nicht signifikant von Null verschieden waren. Sie wurden jedoch alle mit entsprechender Wichtung zu weiteren Rechnungen herangezogen.

Strukturbestimmung und -verfeinerung

Zuerst wurde vergebens versucht, durch direkte Vorzeichenbestimmung nach der Tripelprodukt-Beziehung den Ansatz zur Strukturbestimmung zu finden. Der Versuch, die Pattersonfunktion mit Hilfe der Patterson-Minimum-Funktion (Buerger, 1959) zu interpretieren, führte ebensowenig zum Erfolg.

Der Gang der Strukturbestimmung wurde nun erneut mit der intuitiven Deutung der Pattersonfunktion begonnen. Es wurden hierdurch die vier Schwefelatome in der aus zwei Molekülen bestehenden asymmetrischen Einheit lokalisiert. Die anschliessend durchgeführte Fouriersynthese ergab alle sonstigen Atomlagen bis auf Wasserstoffatome vollständig. Nach der Verfeinerung durch eine zusätzliche Fouriersynthese betrug der *R*-Wert unter Verwendung eines pauschalen Temperaturfaktors mit dem aus der Wilson'schen Statistik gewonnenen Koeffizienten 0,209.

Die Struktur wurde weiter mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate in der Block-Diagonal-Näherung verfeinert, wobei sämtliche Parameter eines Atoms einen geschlossenen Block bilden. Es wurde die Summe von $w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimalisiert; das Gewicht *w* errechnete sich aus der nach der Statistik der Impuls-

* Gegenwärtige Adresse: 182 Chofu-shi, Nishi-Tsutsujigaoka 2-23-1, Tokyo, Japan.

† Siehe auch Walter & Wohlers (1971).

Tabelle 1. Verfeinerte Parameterwerte

Die in Klammern angeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der jeweiligen Parameterwerte. Die Temperaturfaktorkoeffizienten sind bei den Wasserstoffatomen auf den Ausdruck $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ und sonst auf den folgenden Ausdruck bezogen: $\exp[-(\beta^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2kl\beta_{31} + 2hk\beta_{31} + 2ht\beta_{12}) \times 10^{-4}]$.

	$x \times 10^4$	$y \times 10^4$	$z \times 10^4$	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{31}	β_{12}
S(101)	3905,7 (1,5)	947,1 (0,6)	468,5 (0,6)	203,9 (2,5)	17,8 (0,4)	25,5 (0,4)	-2,3 (0,4)	30,0 (0,8)	1,6 (0,8)
S(102)	4212,7 (1,4)	596,5 (0,5)	1935,5 (0,6)	164,5 (2,4)	18,8 (0,4)	24,6 (0,4)	1,9 (0,3)	11,8 (0,8)	-7,3 (0,8)
O(601)	3778 (4)	1581 (2)	43 (2)	338 (8)	23 (1)	31 (1)	2 (1)	62 (3)	1 (2)
O(102)	0540 (4)	274 (2)	1217 (2)	161 (6)	31 (1)	39 (2)	-8 (1)	22 (3)	-0 (2)
N(101)	4155 (4)	1758 (2)	1488 (2)	156 (7)	18 (1)	26 (2)	1 (1)	21 (3)	-1 (2)
C(101)	4090 (5)	1180 (2)	1310 (2)	122 (8)	21 (2)	27 (2)	2 (1)	27 (3)	-4 (3)
C(102)	4148 (5)	1949 (2)	2164 (2)	198 (10)	16 (1)	21 (2)	-2 (1)	27 (3)	-4 (3)
C(103)	5739 (5)	2091 (2)	2706 (2)	195 (10)	21 (2)	22 (2)	-0 (1)	26 (3)	-8 (3)
C(104)	5646 (6)	2303 (2)	3337 (3)	208 (10)	31 (2)	29 (2)	-2 (2)	16 (4)	-20 (3)
C(105)	4070 (6)	2383 (2)	3434 (3)	269 (12)	32 (2)	32 (2)	-7 (2)	43 (4)	-21 (4)
C(106)	2539 (6)	2240 (2)	2894 (3)	227 (11)	30 (2)	36 (2)	-3 (2)	56 (4)	-4 (3)
C(107)	2521 (5)	2021 (2)	2248 (2)	172 (9)	19 (2)	33 (2)	-0 (2)	37 (3)	0 (3)
C(108)	7461 (5)	2017 (3)	2608 (3)	144 (10)	44 (2)	37 (2)	4 (2)	31 (4)	1 (4)
C(109)	852 (5)	1863 (2)	1653 (3)	156 (10)	32 (2)	40 (2)	-4 (2)	29 (4)	-1 (3)
C(110)	3384 (5)	-57 (2)	1382 (2)	169 (9)	17 (1)	29 (2)	2 (1)	28 (3)	-2 (3)
C(111)	1586 (5)	-171 (2)	1100 (2)	192 (10)	20 (2)	26 (2)	0 (2)	26 (3)	-6 (3)
C(112)	980 (6)	-711 (2)	732 (3)	228 (11)	27 (2)	36 (2)	-5 (2)	26 (4)	-16 (3)
C(113)	2151 (7)	-1127 (2)	643 (3)	368 (14)	23 (2)	46 (2)	-4 (2)	60 (5)	-11 (4)
C(114)	3908 (6)	-1023 (2)	901 (3)	320 (13)	23 (2)	54 (3)	4 (2)	78 (5)	22 (4)
C(115)	4527 (6)	-488 (2)	1283 (3)	205 (10)	22 (2)	45 (2)	6 (2)	50 (4)	2 (3)
C(116)	-1311 (6)	165 (3)	971 (3)	150 (10)	54 (2)	47 (2)	-9 (2)	28 (4)	-4 (4)
H(101)	$x \times 10^3$	$y \times 10^3$	$z \times 10^3$	B	$x \times 10^3$	$x \times 10^3$	$y \times 10^3$	$z \times 10^3$	B
H(102)	672 (4)	242 (2)	371 (2)	4,5 (9)	H(201)	964 (5)	168 (2)	644 (2)	5,5 (9)
H(103)	406 (5)	255 (2)	388 (2)	6,8 (10)	H(202)	974 (5)	108 (2)	747 (2)	7,3 (11)
H(104)	154 (4)	231 (2)	297 (2)	4,9 (9)	H(203)	722 (6)	94 (2)	765 (3)	9,3 (13)
H(105)	-23 (5)	-77 (2)	53 (2)	5,5 (9)	H(204)	-238 (5)	37 (2)	362 (2)	6,6 (10)
H(106)	166 (5)	-152 (2)	38 (2)	8,6 (12)	H(205)	-164 (5)	22 (2)	255 (2)	7,2 (11)
H(107)	482 (5)	-131 (2)	88 (2)	6,9 (10)	H(206)	115 (5)	49 (2)	256 (2)	7,9 (11)
H(108)	570 (4)	-40 (2)	148 (2)	2,8 (7)	H(207)	322 (5)	90 (2)	364 (2)	6,5 (10)
H(109)	846 (6)	203 (3)	311 (3)	11,3 (14)	H(208)	668 (5)	268 (2)	537 (3)	8,9 (12)
H(110)	775 (7)	168 (3)	238 (3)	13,9 (17)	H(209)	798 (5)	228 (2)	531 (2)	8,0 (11)
H(111)	751 (5)	223 (2)	233 (2)	7,9 (12)	H(210)	625 (5)	204 (2)	490 (2)	7,7 (11)
H(112)	67 (5)	141 (2)	155 (2)	8,4 (12)	H(211)	308 (5)	113 (2)	654 (2)	7,0 (10)
H(113)	-10 (5)	203 (2)	118 (2)	8,3 (12)	H(212)	368 (7)	97 (3)	717 (3)	12,9 (16)
H(114)	-177 (5)	201 (2)	178 (2)	6,8 (10)	H(213)	414 (7)	142 (3)	745 (3)	16,7 (20)
H(115)	-180 (5)	9 (2)	44 (2)	8,2 (12)	H(214)	-239 (5)	27 (2)	466 (2)	8,3 (12)
H(116)	-155 (5)	-26 (2)	117 (2)	8,2 (12)	H(215)	-276 (6)	100 (3)	436 (3)	11,4 (14)
H(117)	399 (8)	193 (3)	110 (4)	8,5 (12)	H(216)	-216 (7)	77 (3)	525 (3)	12,1 (16)
				19,6 (23)	H(217)	366 (5)	236 (2)	574 (3)	8,9 (12)

Tabelle 1 (fort.)

	$x \times 10^4$	$y \times 10^4$	$z \times 10^4$	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{31}	β_{12}
S(201)	1118,0 (1,4)	2131,8 (0,6)	4591,1 (0,6)	146,3 (2,3)	21,6 (0,4)	26,7 (0,4)	-1,1 (0,4)	7,9 (0,8)	2,4 (0,8)
S(202)	3444,8 (1,5)	1020,1 (0,6)	5006,1 (0,7)	182,8 (2,5)	18,6 (0,4)	35,7 (0,5)	-6,4 (0,4)	7,3 (0,8)	2,5 (0,8)
O(201)	1114 (4)	2786 (2)	4924 (2)	221 (7)	22 (1)	37 (2)	-3 (1)	20 (3)	16 (2)
O(202)	-224 (4)	735 (2)	4835 (2)	285 (8)	30 (1)	38 (2)	-6 (1)	55 (3)	-22 (3)
N(201)	3969 (4)	2051 (2)	5740 (2)	161 (7)	18 (1)	26 (2)	-2 (1)	2 (2)	2 (2)
C(201)	2920 (5)	1775 (2)	5172 (2)	152 (9)	19 (2)	28 (2)	-1 (2)	29 (3)	-3 (3)
C(202)	5553 (5)	1771 (2)	6201 (2)	155 (9)	16 (1)	26 (2)	-1 (1)	7 (3)	2 (3)
C(203)	7082 (5)	1875 (2)	6057 (2)	158 (9)	20 (2)	32 (2)	-3 (2)	15 (3)	5 (3)
C(204)	8616 (6)	1610 (3)	6522 (3)	157 (10)	33 (2)	51 (2)	-1 (2)	34 (4)	7 (3)
C(205)	8620 (6)	1278 (3)	7103 (3)	245 (12)	35 (2)	49 (2)	13 (2)	12 (4)	29 (4)
C(206)	7093 (7)	1183 (3)	7228 (3)	304 (13)	32 (2)	40 (2)	13 (2)	24 (4)	9 (4)
C(207)	5514 (6)	1430 (2)	6780 (2)	234 (11)	21 (2)	29 (2)	4 (2)	21 (3)	6 (3)
C(208)	7064 (6)	2246 (3)	5429 (3)	244 (11)	36 (2)	36 (2)	5 (2)	43 (4)	-8 (4)
C(209)	3817 (6)	1346 (3)	6916 (3)	292 (13)	44 (2)	38 (2)	7 (2)	59 (4)	-30 (4)
C(210)	1720 (5)	816 (2)	4211 (3)	174 (10)	17 (2)	33 (2)	-4 (2)	27 (3)	-7 (3)
C(211)	59 (6)	663 (2)	4218 (3)	217 (10)	17 (2)	34 (2)	-2 (2)	24 (3)	-1 (3)
C(212)	-1204 (6)	443 (2)	3589 (3)	216 (11)	28 (2)	44 (2)	-6 (2)	36 (4)	-12 (3)
C(213)	-776 (6)	381 (3)	2993 (3)	323 (13)	38 (2)	38 (2)	-10 (2)	17 (4)	-4 (4)
C(214)	852 (7)	528 (3)	2985 (3)	221 (11)	26 (2)	35 (2)	-8 (2)	46 (4)	-1 (4)
C(215)	2113 (6)	745 (2)	3607 (3)	221 (11)	26 (2)	40 (2)	-6 (2)	38 (4)	-11 (3)
C(216)	-1984 (7)	680 (3)	4830 (3)	293 (13)	36 (2)	71 (3)	-5 (2)	100 (5)	-16 (4)

zählung ermittelten Standardabweichung der betreffenden Strukturamplitude. Die aromatischen Wasserstoffatome wurden in den berechneten Lagen angenommen, die sonstigen wurden bis auf H(117)* durch Differenz-Fouriersynthese ermittelt. Für das H(117) liess sich kein entsprechendes deutliches Maximum finden. Obwohl in der Umgebung von O(101), allerdings 1,2 Å davon entfernt, bei (0,257, 0,190, 0,005) ein Maximum gefunden wurde, wurde dies wegen der zu weiten Entfernung nicht angenommen. [Dieses Maximum wird in der späteren Diskussion mit H(117a) bezeichnet.] Stattdessen wurde H(117) in der Nähe von N(101) postuliert, da das Molekül, dem N(101) angehört (Molekül 1), ansonsten genau so wie das andere gestaltet ist. Für die schweren Atome wurden die Atomformfaktorkurven von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964), für das Wasserstoffatom die von Stewart, Davidson & Simpson (1965) verwendet. Die verfeinerten Parameterwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Der *R*-Wert betrug 0,053. Die Tabelle der beobachteten Strukturamplituden kann auf Wunsch zur Verfügung gestellt werden.

Diskussion

Fig. 1, gezeichnet durch das Programm *ORTEP* von Johnson (1965), stellt die räumliche Anordnung der schweren Atome der zwei Moleküle dar, die die asymmetrische Einheit bilden. Die Ellipsoide begrenzen den Bereich der 50%-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome. Die Bindungsabstände und -winkel sind in Fig. 2 eingezeichnet. Die Moleküle bestehen im wesentlichen jeweils aus drei ebenen Atomgruppen. Die Gleichungen dieser Ebenen und die Abweichungen einzelner Atome von den jeweiligen Ebenen sind mit Hilfe des Programms *LSQPL* von Chastain (1965) berechnet und in Tabelle 2 zusammengestellt. Zur Konfiguration der Moleküle ist zu bemerken, dass O(101) und O(201) wie die entsprechenden Sauerstoffatome von Thioacetanilid-*S*-Oxid (Jarchow, 1969) und Thioacetamid-*S*-Oxid (Walter, Holst & Eck, 1971) auf der *N*-Seite liegen, nicht aber auf der *S*- bzw. *O*-Seite wie bei 2-Phenyl-4-acetylphenoxy-2,6-dimethylimino-methansulfensäure (Kato, 1972), so dass intramolekulare Wasserstoffbrücken N(*n*01)-H(*n*17)···O(*n*01) mit *n* = 1,2 nahegelegt werden. Tabelle 3 dient zum Vergleich der Bindungsabstände mit denen verwandter Verbindungen. In der Tabelle fällt auf, dass trotz der wesentlichen Gleichheit der Konfiguration der *S*-O- und der C-S-Abstand eines Moleküls von dem jeweils entsprechenden des anderen Moleküls sehr stark abweichen. Ferner ist die überraschende Tatsache festzustellen, dass diese Abstände und auch der C-N-Abstand im vorliegenden Kristall etwa in der Mitte zwischen denen der Sulfensäure und der beiden *S*-Oxide liegen. Demnach ist der vorliegende Kristall weder ein *S*-Oxid noch

* Die Systematik der Atombezeichnungen ist aus Tabelle 1 sowie Fig. 2 ersichtlich.

eine Sulfensäure, sondern wahrscheinlich ein ungeordneter bzw. 'partiell'-geordneter Mischkristall der beiden Tautomeren. Ein vollständig geordneter Mischkristall wäre denkbar, ist jedoch hier mit Sicherheit nicht gegeben. Die statistische Schwankung der Atom-

lagen, die als Folge derartiger Mischkristallbildung auftritt und eventuell als scheinbar enorm grosser Temperaturfaktorkoeffizient oder als diffuse Reflexe zur Erscheinung kommt, ist auch im vorliegenden Fall sicherlich vorhanden, jedoch wegen der von vornher-

Tabelle 2. *LSQ-Ebenen*

Die Gleichungen beziehen sich auf das kristallographische Koordinatensystem. Die zur Aufstellung der jeweiligen Ebenengleichungen herangezogenen Atome sind mit * gekennzeichnet. Die Abweichungen einzelner Atome sind in der Å-Einheit angegeben.

$$\begin{aligned} \text{I:} & 0,55187x + 20,3200y - 6,88180z = 2,70030 \\ \text{II:} & -2,14210x - 9,95130y + 17,8960z = 1,80500 \\ \text{III:} & 7,86930x - 0,18382y - 1,87550z = 2,95100 \\ \text{IV:} & -0,19194x + 18,0410y + 10,5980z = 9,66070 \\ \text{V:} & -1,84190x + 20,2840y - 3,43440z = -0,11247 \\ \text{VI:} & -6,37580x - 7,68990y + 15,2970z = 4,67690 \end{aligned}$$

	I	II	III	IV	V	VI
<i>n</i>	1	1	1	2	2	2
S(<i>n</i> 01)			-0,017*			0,006*
S(<i>n</i> 02)			0,010*			0,000*
O(<i>n</i> 01)			0,015*			-0,003*
O(<i>n</i> 02)		0,015			0,017	
N(<i>n</i> 01)	-0,077		-0,008*	-0,047		0,005*
C(<i>n</i> 01)			-0,000*			-0,008*
C(<i>n</i> 02)	0,000*		0,129	0,000*		0,095
C(<i>n</i> 03)	-0,003*			-0,005*		
C(<i>n</i> 04)	0,005*			0,009*		
C(<i>n</i> 05)	-0,003*			-0,008*		
C(<i>n</i> 06)	0,004*			0,002*		
C(<i>n</i> 07)	0,001*			0,001*		
C(<i>n</i> 08)	-0,015			-0,010		
C(<i>n</i> 09)	0,006			-0,024		
C(<i>n</i> 10)		-0,001*	0,547		-0,005*	-0,040
C(<i>n</i> 11)		0,006*			0,003*	
C(<i>n</i> 12)		-0,002*			-0,000*	
C(<i>n</i> 13)		-0,007*			-0,000*	
C(<i>n</i> 14)		0,012*			-0,002*	
C(<i>n</i> 15)		-0,009*			0,005*	
C(<i>n</i> 16)		-0,049			-0,199	
H(<i>n</i> 01)	-0,02			-0,01		
H(<i>n</i> 02)	-0,03			-0,03		
H(<i>n</i> 03)	-0,03			-0,01		
H(<i>n</i> 04)		0,03			-0,06	
H(<i>n</i> 05)		-0,03			0,02	
H(<i>n</i> 06)		-0,04			-0,03	
H(<i>n</i> 07)		-0,02			-0,08	
H(<i>n</i> 17)			0,05			0,04
Winkel (°): I-II	42,56	I-III	88,10	II-III	88,70	
IV-V	50,37	IV-VI	89,63	V-VI	72,90	

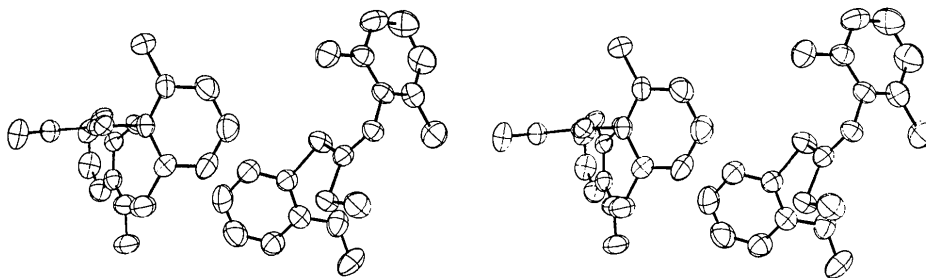


Fig. 1. Stereodiagramm der asymmetrischen Einheit. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet. Blickrichtung parallel [010]. Links: Molekül 1; rechts: Molekül 2.

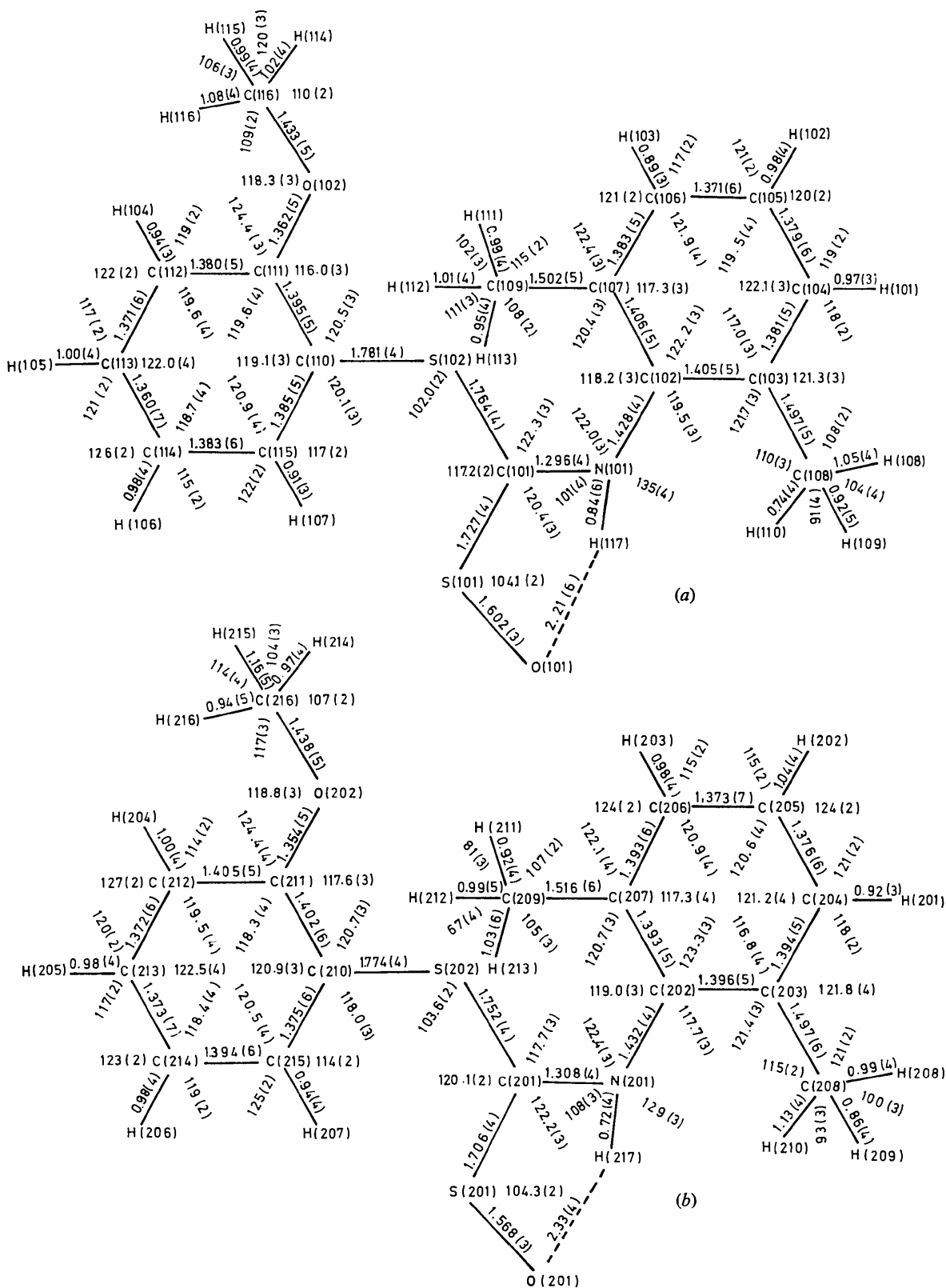


Fig. 2. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) (a) in Molekül 1, (b) in Molekül 2. Die in Klammern angeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle.

ein starken Wärmeschwingung (RMS-Amplitude ca. 0,2 bis 0,3 Å) nicht beobachtbar. Auch die sonst schwer zu erklärenden kurzen intermolekularen Atomabstände

- (1) O(101)–O(201') 2,510 Å
- (2) N(201)–H(117') 2,32
H(217)–N(101') 2,37
H(217)–H(117') 1,67

können unter dieser Annahme jeweils auf folgende eventuell gebildeten Wasserstoffbrücken zurückgeführt werden:

- (1) O(101, SS)–H(117a, SS)···O(201', SO)
 - (2) N(201, SO)–H(217, SO)···N(101', SS)
- SS: Sulfensäure; SO: S-Oxid.

Hierdurch kann dem Maximum H(117a) ein Atom zugeordnet werden. Der wesentlich längere S–O-Abstand im Molekül 1 spricht dafür, dass diese Lage mit grösserer Wahrscheinlichkeit durch das Molekül der Sulfensäure besetzt ist als die Lage des anderen Moleküls. Da es sich um einen ungeordneten Mischkristall handelt, charakterisieren die sämtlichen hier angegebenen Bindungswerte weder das S-Oxid noch die Sulfensäure. Daher erübrigen sich weitere Diskussionen hierüber. Wohlers schreibt in der Zusammenfassung seiner Arbeit: 'Die Untersuchung geeignet substituierter Ausgangsverbindungen lässt erkennen, dass nur für den Fall oxidiertes Thionurethane ein Gleichgewicht Sulfensäure \rightleftharpoons S-Oxid vorliegt.' Dagegen 'bilden Dithiourethane normale S-Oxide'. Durch diese Strukturbe-

Tabelle 3. Vergleich einiger charakteristischer Bindungsabstände (Å) im vorliegenden Kristall mit denen verwandter Verbindungen

	I	II	III	IV	V
C–N	1,308	1,341	1,296	1,308	1,264
C–S(thion)	1,659	1,646	1,727	1,706	1,754
S(thion)–O	1,528	1,500	1,602	1,568	1,624

- I : Thioacetamid-S-Oxid (Walter, Holst & Eck, 1971).
 II : Thioacetanilid-S-Oxid (Jarchow, 1969).
 III: Molekül 1 im vorliegenden Kristall.
 IV: Molekül 2 im vorliegenden Kristall.
 V : 2-Phenyl-4-acetylphenoxy-2,6-dimethylimino-methansulfensäure (Kato, 1972).

stimmung wurde, zwar nicht ganz eindeutig, jedoch mit grösster Wahrscheinlichkeit nachgewiesen, dass auch im Primär-Oxydationsprodukt zumindest eines Dithiourethans ein tautomeres Gleichgewicht S-Oxid \rightleftharpoons Sulfensäure mit einem nicht verschwindenden Anteil der letzteren besteht.

Die Rechnungen wurden an den Rechenanlagen TR 4 und TR 440 im Rechenzentrum der Universität Hamburg und an der TR 440 und IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt durchgeführt. Herrn Professor H. Saalfeld (Mineralog.-Petrogr. Inst. d. Univ. Hamburg) danke ich für sein förderndes Interesse. Den Herren Professor W. Walter und Dr K. Wohlers (Inst. für Org. Chem. u. Biochem. d. Univ. Hamburg) danke ich für die Anregung dieser Arbeit und für die Überlassung des Untersuchungsmaterials. Für die Messung am Einkristalldiffraktometer danke ich den Herren Dr J. Eck und Dipl.-Phys. G. Adiwidjaja (Mineralog.-Petrogr. Inst. d. Univ. Hamburg). Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Bereitstellung des Messgerätes und der Rechenzeit im Deutschen Rechenzentrum zu Dank verpflichtet.

Literatur

- BUERGER, M. J. (1959). *Vector space and its Application in Crystal-Structure Investigation*. New York: John Wiley.
 CHASTAIN, R. V. (1965). Least-squares Line and Plane Program in 'X-ray 63', Dept. of Chemistry, Univ. of Washington and Univ. of Maryland.
 ECK, J. (1970). Unveröffentlichte Rechenprogramme.
 ECK, J. & ADIWIDJAJA, G. (1971). Unveröffentlichtes Versuchsergebnis.
 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. (1965). *ORTEP*. ORNL-3794, Revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 KATO, K. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 606.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
 WALTER, W., HOLST, J. & ECK, J. (1971). *J. Mol. Struct.* **9**, 151.
 WALTER, W. & WOHLERS, K. (1972). *Liebigs Ann.* **752**, 115.
 WOHLERS, K. (1970). Dissertation, Fachbereich Chemie d. Univ. Hamburg.