

N,N*-Dimethylthiobenzamid

VON W. WALTER, S. HARTO UND J. VOSS

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 20. Oktober 1975; angenommen am 20. April 1976)

Abstract. C₉H₁₁NS, monoclinic, $P2_1/c$, $a=5.901$ (1), $b=12.774$ (3), $c=12.664$ (4) Å, $\beta=106.88$ (3)°, $Z=4$, $D_x=1.20$, $D_m=1.19$ g cm⁻³ (by flotation). The final R index was 6.9%. The bond lengths and angles are in agreement with those of similar thioamides. The dihedral angle between the plane of the benzene ring and that of the thioamido group is 63°. The (CH₃)₂N group is turned through 7° with respect to the plane of the thioamido group.

Einleitung. Kristalle von C₉H₁₁NS (Voss & Walter, 1968) wurden aus Petroläther (60–70°C) gezüchtet. Für die Erfassung der Röntgenintensitäten wurde ein Kristall der Grösse 0,2 × 0,3 × 0,3 mm verwendet. 1774 Reflexe wurden auf einem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer (Fa. Hilger und Watts; Mo K α -Strahlung; θ -2 θ -Abtastung) gemessen und eine Lorentz- und Polarisationskorrektur durchgeführt. Wegen der geringen Absorption ($\mu=2,86$ cm⁻¹ für Mo K α -Strahlung) wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet. Systematische Auslöschungen waren: $0k0$ mit $k=2n+1$, $h0l$ mit $l=2n+1$. Es standen 1607 symmetrieunabhängige Intensitätswerte zur Verfügung. Für $F_o \leq 0$ wurde $F_{\min}=0$ gesetzt.

Das Strukturproblem konnte mit Hilfe der Schweratommethode (Patterson- und Fouriersynthese) gelöst werden. Die Strukturparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Busing, Martin & Levy, 1962) anisotrop verfeinert. Zur Gewichtung der F_o -Werte wurden die aus der Zählstatistik berechneten Standardabweichungen σ verwendet. Die Wasserstoffatome liessen sich aus einer Differenz-Fourier-Synthese (Kopf, 1973) ermitteln und wurden mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die dazu notwendigen Werte der Streukurven wurden aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen. Der R -Wert war 7,3% (mit allen F_o -Werten) und 6,9% (mit 1549 signifikanten F_o -Werten, $F_o \geq 3\sigma$).† Die verfeinerten Parameter sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt.

* Über die Struktur der Thioamide und ihrer Derivate, XXXVII. Zitat der XXXVI. Mitteilung: Walter, Lüke & Voss, *Liebigs Ann.* (1975), S. 1808–1821.

† Die Liste der Strukturparameter ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31821: 16 pp., 1 microfiche) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Die Fig. 1 wurde mit Hilfe des Programms ORTEP (Johnson, 1965) erzeugt. Die Bindungsabstände und

Tabelle 1. *Atomparameter (mit Standardabweichungen)*Alle Werte sind mit 10⁴ multipliziert.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
S	10061 (2)	1827 (1)	3833 (1)
N	7339 (6)	2276 (3)	5099 (3)
C(1)	5044 (7)	3743 (3)	3171 (3)
C(2)	4350 (7)	4670 (3)	2597 (4)
C(3)	5992 (8)	5439 (3)	2618 (4)
C(4)	8325 (8)	5282 (3)	3198 (4)
C(5)	9026 (7)	4351 (3)	3738 (3)
C(6)	7396 (6)	3572 (3)	3732 (3)
C(7)	8201 (6)	2558 (3)	4295 (3)
C(8)	5989 (9)	2956 (4)	5623 (4)
C(9)	7859 (16)	1246 (5)	5629 (6)
H(1)	3783 (67)	3216 (30)	3114 (30)
H(2)	2786 (70)	4774 (30)	2246 (31)
H(3)	5504 (70)	6106 (33)	2193 (33)
H(4)	9446 (79)	5843 (36)	3137 (36)
H(5)	10674 (59)	4210 (25)	4158 (26)
H(6)	5899 (81)	3675 (40)	5355 (39)
H(7)	4362 (96)	2682 (42)	5428 (41)
H(8)	6719 (90)	2940 (41)	6455 (45)
H(9)	7018 (104)	1055 (48)	6086 (50)
H(10)	9382 (108)	1140 (52)	5839 (51)
H(11)	7819 (99)	675 (45)	5040 (46)

Tabelle 2. *Temperaturparameter (mit Standardabweichungen)*

Mit Ausnahme der isotropen Temperaturfaktorkoeffizienten der Wasserstoffatome sind die Werte mit 10⁴ multipliziert. Die β_{ij} sind auf den folgenden Ausdruck bezogen:

$$\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})].$$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S	366 (4)	65 (1)	96 (1)	23 (1)	84 (2)	-7 (1)
N	421 (13)	69 (2)	69 (2)	11 (4)	75 (5)	11 (2)
C(1)	287 (13)	62 (3)	85 (3)	-3 (5)	62 (5)	3 (2)
C(2)	299 (14)	78 (3)	91 (3)	36 (5)	45 (6)	10 (3)
C(3)	513 (19)	55 (3)	90 (4)	25 (6)	102 (7)	8 (3)
C(4)	431 (17)	63 (3)	84 (3)	-30 (6)	84 (6)	-3 (2)
C(5)	284 (13)	65 (3)	68 (3)	-23 (5)	49 (5)	-5 (2)
C(6)	272 (11)	52 (2)	54 (2)	-5 (4)	51 (4)	-7 (2)
C(7)	254 (11)	59 (2)	58 (2)	-12 (4)	34 (4)	-8 (2)
C(8)	413 (17)	97 (4)	74 (3)	1 (7)	92 (6)	-4 (3)
C(9)	816 (38)	102 (5)	124 (6)	73 (11)	162 (12)	53 (4)

Isotrope Temperaturfaktoren

	B (Å ²)	B (Å ²)	B (Å ²)		
H(1)	2,5 ± 0,8	H(5)	0,9 ± 0,6	H(9)	7,5 ± 1,7
H(2)	2,4 ± 0,8	H(6)	4,4 ± 1,2	H(10)	7,3 ± 2,0
H(3)	3,0 ± 0,9	H(7)	5,8 ± 1,4	H(11)	6,5 ± 1,5
H(4)	4,2 ± 1,1	H(8)	6,0 ± 1,3		

Winkel wurden mit Hilfe des Programms *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) berechnet.

Diskussion. Im Radikalanion von *N,N*-Dimethylthio-benzamid wurden von Voss & Walter (1970) gleiche HFS-Kopplungskonstanten für die *ortho*- und *meta*-Ringprotonen beobachtet. Die Autoren führen dies auf eine weitgehend verdrillte Konformation des Moleküls zurück, die durch sterische Behinderung zwischen der *cisoid*-ständigen *N*-Methylgruppe und dem *ortho*-ständigen Ringproton verursacht wird.

Um diese Hypothese zu prüfen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Wie Tabelle 3 zeigt, besitzt das Molekül Bindungslängen und -winkel, die aus dem Rahmen der bei Thioamiden gefundenen Werte (Walter & Voss, 1970) nicht herausfallen. Der Diederwinkel θ_1 zwischen der Ebene des Thioamidsystems [S-C(7)-N] und der Ebene des Benzolrings beträgt 63° und derjenige zwischen der Ebene des Thioamidsystems und der Dimethylaminogruppe [C(8)-N-C(9)] weitere 7° (θ_2). Beide Winkel sind vergleichbar den im *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyl-thio-benzamid gefundenen Werten [$\theta_1 = 63^\circ$, $\theta_2 = 9^\circ$; Adiwidjaja & Lüke (1976)], das in der *Z*-Form, d.h. mit zum Ring benachbarter *N*-Methylgruppe, vorliegt. Im unsubstituierten Pyridin-4-carbonsäurethioamid beträgt dagegen θ_1 nur 38° (Colleter & Gadret, 1967), und im Pyridin-2-carbonsäurethioamid, bei dem wegen des fehlenden *ortho*-Protons die Behinderung noch geringer ist, findet man $\theta_1 = 10,5^\circ$ (Downie, Harrison, Raper & Hepworth, 1972). Aromatische Amide weisen kleinere Torsionswinkel im Vergleich zu den Thioamiden auf, weil die sterische Wechselwirkung des Benzolrings mit dem grösseren Schwefelatom ausgeprägter ist als mit dem kleineren Sauerstoffatom.

So wurde für *N,N*-Dimethyl-4-brombenzamid der Winkel $\theta_1 = 46^\circ$ festgestellt (Shibaeva & Atovmyan, 1968), und erst im extrem gehinderten *N*-Methyl-*N*-benzyl-2,4,6-tri-*tert*-butyl-benzamid sind Ring und

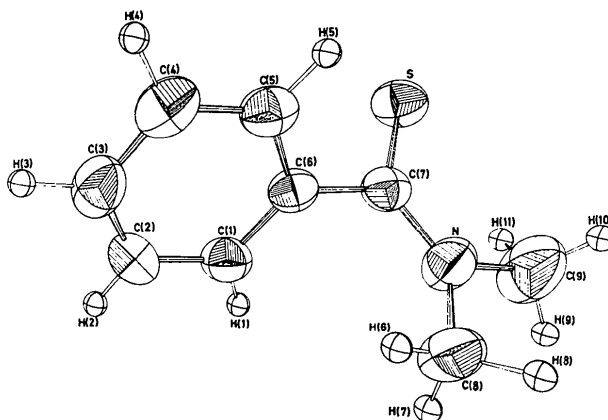


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung von *N,N*-Dimethylthio-benzamid mit den Ellipsoiden der thermischen Bewegung (50%).

funktionelle Gruppe nahezu senkrecht zueinander angeordnet [$\theta_1 = 96^\circ$, $\theta_2 = 7^\circ$; Jungk & Schmidt (1971)].

Wenn auch beim Vergleich der räumlichen Strukturen von gelösten und im Kristallverband fixierten Molekülen Vorsicht geboten ist, sehen wir das Ergebnis der vorliegenden Röntgenstrukturanalyse unter Einbeziehung der Literaturangaben doch als starke Stütze für die Annahme einer ähnlich stark verdrillten Struktur des Radikalanions an.

Literatur

- ADIWIDJAJA, G. & LÜKE, H.-W. (1976). *J. Mol. Struct.* Im Druck.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-306.
- COLLETER, J.-C. & GADRET, M. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* S. 3463-3469.
- DOWNIE, T. C., HARRISON, W., RAPER, E. S. & HEPWORTH, M. A. (1972). *Acta Cryst.* B28, 283-290.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III, S. 162. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- JUNGK, A. E. & SCHMIDT, G. M. J. (1971). *Chem. Ber.* 104, 3289-3312.
- KOPF, J. (1973). Fourier-Programm, Privatmitteilung.
- SHIBAeva, R. P. & ATOVMYAN, L. O. (1968). *Zh. Strukt. Khim.* 9, 90-94; *Chem. Abs.* 68, 117817.
- VOSS, J. & WALTER, W. (1968). *Liebigs Ann.* 716, 209-211.
- VOSS, J. & WALTER, W. (1970). *Liebigs Ann.* 734, 1-12.
- WALTER, W. & VOSS, J. (1970). *The Chemistry of Amides*, Herausgeber J. ZABICKY, S. 387. London, New York, Sydney, Toronto: Interscience.

Tabelle 3. Bindungslängen und Bindungswinkel in *N,N*-Dimethylthio-benzamid (mit Standardabweichungen)

S—C(7)	1,671 (3) Å	N—C(7)—C(6)	118,0 (3)°
N—C(7)	1,314 (4)	C(7)—N—C(8)	125,0 (3)
N—C(8)	1,462 (5)	C(7)—N—C(9)	121,6 (4)
N—C(9)	1,468 (6)	C(8)—N—C(9)	113,2 (4)
C(1)—C(6)	1,381 (5)	C(1)—C(6)—C(7)	121,2 (3)
C(1)—C(2)	1,387 (5)	C(5)—C(6)—C(7)	119,9 (3)
C(2)—C(3)	1,375 (6)	C(1)—C(6)—C(5)	118,8 (3)
C(3)—C(4)	1,374 (6)	C(2)—C(1)—C(6)	120,3 (4)
C(4)—C(5)	1,375 (5)	C(1)—C(2)—C(3)	120,1 (4)
C(5)—C(6)	1,383 (5)	C(2)—C(3)—C(4)	119,8 (4)
S—C(7)—N	124,0 (3)°	C(3)—C(4)—C(5)	120,1 (4)
S—C(7)—C(6)	118,0 (2)	C(4)—C(5)—C(6)	120,8 (4)