

## Kristallstruktur von Sulfamid, $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$

Ferdinand Belaj<sup>a,b,\*</sup>, Christoph Kratky<sup>a</sup>, Edgar Nachbaur<sup>c</sup>  
 und Alois Popitsch<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

<sup>b</sup> Derzeitige Adresse: Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, A-1010 Wien, Österreich

<sup>c</sup> Institut für Anorganische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 26. März 1986. Angenommen 8. April 1986)

### Crystal Structure of Sulfamide, $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$

X-ray crystal structure analyses of sulfamide were carried out at 293 K and at 100 K:  $M = 96.10$ , orthorhombic,  $Fdd2$ ,  $Z = 8$ ,  $F(000) = 400$ ,  $\text{Mo K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$  (graphite monochromator). A) 293 K:  $a = 9.127(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.857(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.579(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 704.50 \text{ \AA}^3$ ,  $d_x = 1.812 \text{ Mgm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.648 \text{ mm}^{-1}$ ,  $R = 1.77\%$ ,  $R_w = 1.94\%$  (384 reflections, 33 parameters). B) 100 K:  $a = 9.059(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.780(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.517(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 686.63 \text{ \AA}^3$ ,  $d_x = 1.859 \text{ Mgm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.665 \text{ mm}^{-1}$ ,  $R = 1.78\%$ ,  $R_w = 1.95\%$  (404 reflections, 33 parameters). The sulfamide molecule shows at 293 K S—O and S—N distances of 1.429(1)  $\text{ \AA}$  and 1.620(1)  $\text{ \AA}$ , respectively, which are in agreement with IR data. Hydrogen positions could be determined from difference *Fourier* syntheses. Strong weakening of some intense low order reflections by extinction was observed, their anisotropy depends on the crystal and on temperature.

(Keywords: Sulfamide; Crystal structure; Anisotropic extinction)

### Einleitung

Die Kristallstruktur von Sulfamid (*SA*) wurde 1956 von *Trueblood* und *Mayer* [1] (kurz *TM*) bei Raumtemperatur aus *Weissenberg*-aufnahmen bestimmt. Diese Strukturanalyse ergab S—O- und S—N-Abstände von 1.391(8) und 1.600(9)  $\text{ \AA}$ , die, wie *TM* im Vergleich mit anderen Schwefelsäurederivaten feststellten, ungewöhnlich kurz sind. Die Zuverlässigkeit der Strukturbestimmung von *TM* wurde von *Gillespie* und *Robinson* [2] in Frage gestellt: Für Verbindungen vom Typ  $\text{SO}_2\text{X}_2$  besteht eine lineare Korrelation zwischen  $\log r_{\text{SO}}$  und  $\log k_{\text{SO}}$  (s. Abb. 1) mit *SA* als

einzigste Ausnahme. Eine zweite Unzulänglichkeit der Strukturbestimmung von *TM* besteht darin, daß *TM* keine Protonenpositionen bestimmen konnten. Sie schlugen lediglich auf Grund von  $N \cdots O$ - und  $N \cdots N$ -Kontaktabständen zwei schwache intermolekulare Wasserstoffbrücken pro *SA*-Molekül vor. Diese wurden in der Folge zur Interpretation von Dampfdruckmessungen [9],  $^{14}N$  Kern-Quadrupol-Messungen [10] und Schwingungsspektren [8] verwendet.

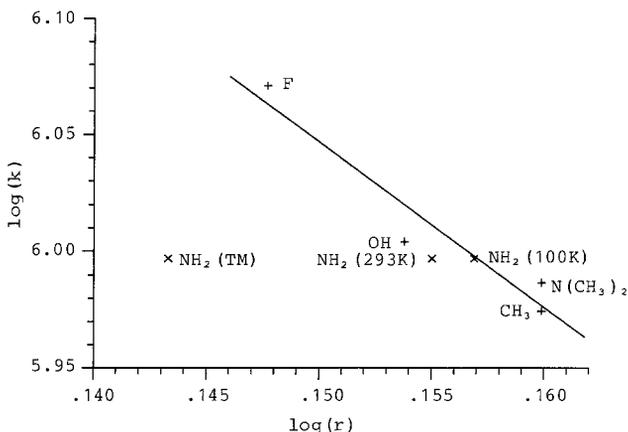


Abb. 1. Korrelation des S—O-Abstandes  $r$  mit der Kraftkonstanten  $k$  von Verbindungen des Typs  $SO_2X_2$ , wobei  $k$  aus IR-Daten als  $k = 0.157 (v_{sym} + v_{as})^2$  berechnet wurde [2, 3]:  $X = F$  [4], OH [5],  $CH_3$  [6],  $N(CH_3)_2$  [7]; Werte für *SA* ( $X = NH_2$ ) nach *TM* [1] (IR-Daten aus Lit. [8]) und aus unseren Strukturbestimmungen bei 293 K und 100 K

Im Zuge von spektroskopischen [8, 11] und kristallographischen [12] Untersuchungen von *SA* und seinen Silbersalzen war eine möglichst genaue Strukturbestimmung des Grundkörpers Sulfamid wünschenswert.

### Experimenteller Teil

*SA* wurde nach Lit. [13] dargestellt und mehrmals aus  $CH_3COOC_2H_5$  umkristallisiert. Bestimmung der Struktur bei 293 K und bei 100 K (Zahlenwerte zur Bestimmung bei 100 K in geschwungenen Klammern): Kristallgröße  $0.13 \times 0.14 \times 0.19 \text{ mm}^3$ ; Stoe 4-Kreis Diffraktometer; Zellkonstanten durch "least-squares"-Anpassung an die Diffraktometerwinkel von 22 Reflexen; Datensammlung für alle Reflexe eines Oktanten mit  $2\theta \leq 70^\circ$  ( $\sin\theta/\lambda \leq 0.807 \text{ \AA}^{-1}$ ;  $-14 \leq h \leq 0$ ,  $-27 \leq k \leq 0$ ,  $0 \leq l \leq 7$ ),  $\omega$ -Scans, Scanbreite  $1.5^\circ$ , "background-integrated peak-background" — Methode; Raumgruppe *Fdd2* aus systematischen Extinktionen; 472 {468} beobachtete, 426 {419} symmetrieunabhängige, 392 {408} signifikante Reflexe ( $|F_o| > 5\sigma(F_o)$ ); LP-Korrektur und numerische

Tabelle 1. Relative Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und Temperaturfaktorkoeffizienten ( $\times 10^4$ ,  $U$ -Werte in  $\text{\AA}^2$ ) von Sulfamid bei 293 K (oberer Wert) und bei 100 K (unterer Wert). Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form  $T = \exp[-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12} + \dots)]$ , der isotrope Temperaturfaktor hat die Form  $T = \exp(-8\pi^2 U_{11} \sin^2 \theta / \lambda^2)$

	x/a	y/b	z/c	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
S	0	0	0	179(2)	316(2)	178(2)	0	0	28(2)
	0	0	0	65(2)	111(2)	68(2)	0	0	8(1)
O	8822(1)	358(1)	1581(3)	294(5)	547(7)	349(6)	-108(6)	100(5)	53(5)
	8801(1)	352(1)	1614(3)	107(3)	198(4)	131(4)	-44(4)	40(3)	22(3)
N	704(1)	697(1)	8007(3)	283(5)	313(5)	302(6)	29(5)	-1(5)	-28(4)
	693(1)	708(1)	7970(3)	104(3)	111(3)	123(4)	9(4)	7(4)	-6(3)
H1	1397(48)	480(31)	6659(149)	1286(167)					
	1273(24)	486(15)	6978(72)	214(56)					
H2	9980(23)	998(19)	7221(108)	525(80)					
	9775(28)	905(21)	6991(172)	847(128)					

Absorptionskorrektur [14]. Durch anisotrope Verfeinerung der Atompositionen der Strukturbestimmung von  $TM$  wurde ein  $R$ -Faktor von 7.18% {5.41%} erhalten, die H-Atompositionen konnten aber auch bei 100 K nicht bestimmt werden. Eine nähere Untersuchung [15] zeigte, daß bei einigen intensitätsstarken Reflexen (040, 220, 131, 351) große Extinktionseffekte zu beobachten waren. Nach Ausschluß dieser 4 Reflexe (sowie von 4 weiteren (111, 400, 331, 062) aus dem Raumtemperatur-Datensatz), Anwendung eines Gewichtssystems  $w = 1/\sigma^2 (F)$  und einer empirischen Korrektur der isotropen Extinktion [14]  $F' = F(1 - bF^2 \sin \theta)$  mit  $b = 1.927 \cdot 10^{-6}$  { $2.214 \cdot 10^{-6}$ } konnten die H-Atompositionen bei beiden Temperaturen aus Differenz-Fouriersynthesen bestimmt werden. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus zeigte eine Differenz-Fouriersynthese im Abstand  $< 1 \text{\AA}$  von den S-Atomen Maxima bis zu  $0.22 \{0.33\} e\text{\AA}^{-3}$ , bzw. nicht in unmittelbarer Nähe der S-Atome Maxima bis zu  $0.14 \{0.23\} e\text{\AA}^{-3}$ .  $R$ -Faktoren (384 {404} Observable, 33 Parameter):  $R = 1.77\%$  { $1.78\%$ },  $R_w = 1.94\%$  { $1.95\%$ }. Die verwendeten Computerprogramme sind in Lit. [14, 16] angegeben.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Atomparameter sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, eine schematische Darstellung der Bindungsabstände und -winkel der beiden Strukturbestimmungen zeigt Abb. 2, ein stereoskopisches Packungsbild Abb. 3.

Die Ergebnisse beider Strukturbestimmungen stimmen im Prinzip mit jenem von  $TM$  überein. Wie jedoch vermutet wurde, sind die S—O- und S—N-Abstände signifikant länger als von  $TM$  angegeben, und die neuen Werte stimmen gut mit den IR-Daten überein (s. Abb. 1). Kristallographisch besitzt  $SA$   $C_2$ -Symmetrie, die Abweichung von  $C_{2v}$ , die bei  $TM$  noch innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen lag, ist nach den nun vorliegenden Strukturbestimmungen aber, wie die Differenz der beiden N—S—O-Winkel zeigt, signifikant, der Winkel zwischen der O—S—O- und der N—S—N-Ebene beträgt  $89.39(7)^\circ$  { $89.33(7)^\circ$ }.

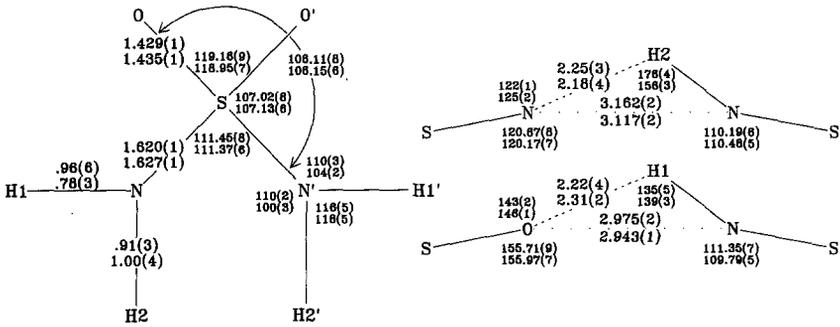


Abb. 2. Schematische Darstellung der Bindungsabstände und -winkel in Sulfamid bei 293 K (oberer Wert) und 100 K (unterer Wert)

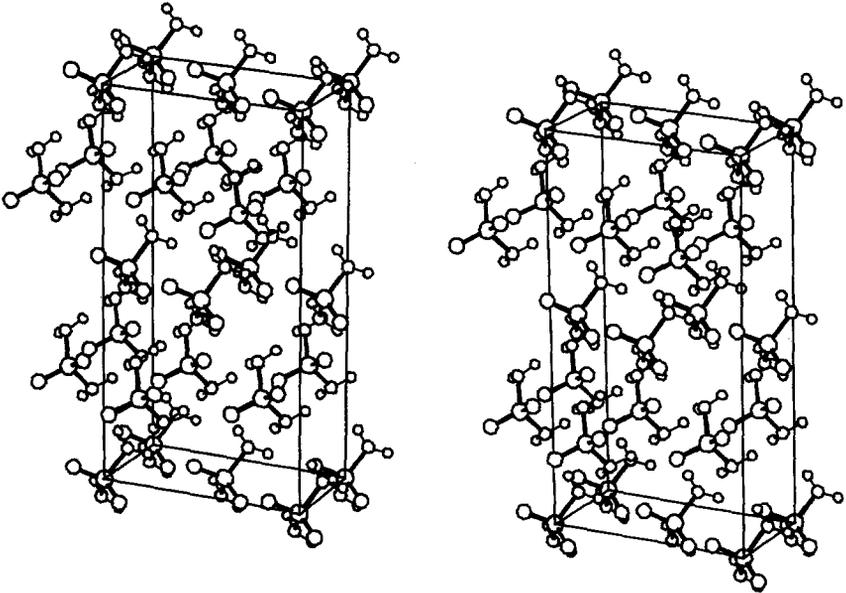


Abb. 3. Stereoskopischen Packungsbild der Kristallstruktur von Sulfamid (*a* nach rechts, *b* nach oben)

Die Positionen der H-Atome wurden ohne zusätzliche Randbedingungen verfeinert, und es wurden daher erwartungsgemäß „zu kurze“ N—H-Abstände erhalten. Die gefundenen Positionen bestätigen jedoch die von *TM* postulierte Wasserstoffbrückenbindungen. Diese sind auf Grund des geringen N—H1...O-Winkels bzw. des großen N...N-Abstandes (s. Abb. 2) schwach.

*Anisotrope Extinktion von Sulfamid*

Anisotrope Extinktion [17, 18] war nicht das eigentliche Thema der vorliegenden Untersuchung. Wir wurden vielmehr zwangsweise damit konfrontiert beim Versuch, die Wasserstoffatome des Sulfamids zu lokalisieren. Den ersten Hinweis auf das Vorliegen anisotroper Extinktionseffekte erhielten wir aus der Beobachtung großer Intensitätsunterschiede zwischen symmetrieäquivalenten Reflexen, die besonders ausge-

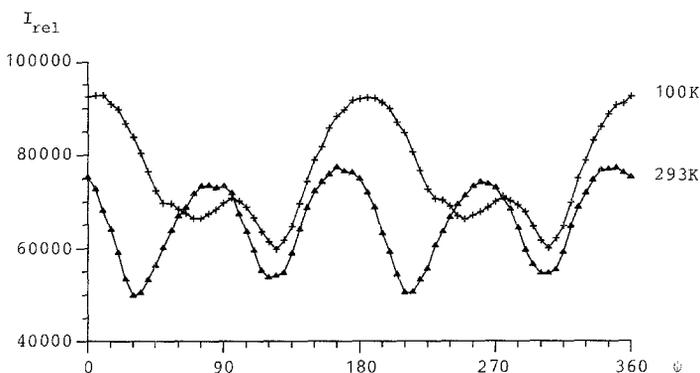


Abb. 4. Änderung der relativen Intensität in Abhängigkeit vom azimutalen Winkel  $\psi$  des 040-Reflexes von Sulfamid bei 100 K und 293 K

prägt bei einigen starken Reflexen mit geringem Streuwinkel waren. Um diesen Effekt — der um Größenordnungen jenen der Absorption übersteigt — zu beseitigen, wurde zunächst versucht, die Mosaikbreite der Kristalle durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff zu vergrößern, was allerdings zu keiner nennenswerten Verminderung der Extinktion führte. Schließlich konnten — wie oben beschrieben — die Wasserstoffatompositionen nach Elimination der am stärksten betroffenen Reflexe und nachfolgender empirischer Extinktionskorrektur aus Differenz-Fouriersynthesen bestimmt werden.

Im Zuge dieser Untersuchungen wurde versucht, die außerordentlich starke Anisotropie des Extinktionseffektes quantitativ zu charakterisieren und ihre Temperaturabhängigkeit zu bestimmen. Dabei fiel auf, daß die untersuchten Anisotropieeffekte extrem zwischen verschiedenen Kristallindividuen variieren, selbst wenn diese Kristalle aus demselben Kristallisationsansatz stammen und einem Minimum an mechanischem Streß ausgesetzt wurden [19]. Die aus diesem Sachverhalt folgende Irreproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse veranlaßt uns, in der vorliegenden Arbeit nur eine kurze qualitative Beschreibung der Ergebnisse anhand eines charakteristischen Beispiels zu geben.

Abb. 4 zeigt das Ergebnis eines  $\psi$ -scans (Intensitätsmessung während der Kristall um den Streuvektor rotiert; für  $\psi = 0$  liegt die  $a$ -Achse in der Äquatorialebene des Diffraktometers) des 040-Reflexes eines  $SA$ -Kristalls bei zwei verschiedenen Temperaturen. Die beiden Kurven zeigen — wie zu erwarten [18, 20] — eine Periodizität von  $180^\circ$ , wobei die Raumtemperaturkurve eine annähernde Periodizität von  $90^\circ$  aufweist. Durch Abkühlung verändern sich sowohl die Lage als auch die relativen Höhen der Maxima. Diese Änderungen sind voll reversibel [19]. Wie sowohl der Vergleich der  $U_{ii}$ -Werte der anisotrop verfeinerten Atome bei den beiden Temperaturen als auch die kontinuierliche Abnahme der Zellkonstanten zwischen 293 K und 100 K zeigen [15], sind die Änderungen in den  $\psi$ -scan Kurven nicht auf Phasenübergänge zurückzuführen.

### Dank

F. B. dankt Herrn Prof. Dr. Josef Schurz, Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz, für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

### Literatur

- [1] Trueblood KN, Mayer SW (1956) Acta Cryst 9: 628
- [2] Gillespie RJ, Robinson EA (1963) Can J Chem 41: 2074
- [3] Lehmann WJ (1961) J Mol Spectrosc 7: 261
- [4] a) Lide DR, Mann DE, Comeford JJ (1965) Spectrochim Acta 21: 497; b) Nolin C, Tremblay J, Savoie R (1974) J Raman Spectrosc 2: 71
- [5] a) Pascard R (1955) Compt Rend Hebd Séances Acad Sci 240: 2162; b) Giguère PA, Savoie R (1963) J Am Chem Soc 85: 287
- [6] a) Sands DE (1963) Z Krist 119: 245; b) Uno T, Machida K, Hanai K (1971) Spectrochim Acta 27A: 107
- [7] a) Jordan T, Smith HW, Lohr LL, Lipscomb WN (1963) J Am Chem Soc 85: 846; b) Török F, Páldi E, Dobos S, Fogarasi G (1970) Acta Chim Acad Sci Hung 63: 417
- [8] Popitsch A (1982) Monatsh Chem 113: 529
- [9] Tagaki S, Shintani R, Chihara H, Seki S (1959) Bull Chem Soc Jpn 32: 137
- [10] a) Negita H, Kubo T, Maekawa M, Ueda A, Okuda T (1979) Bull Chem Soc Jpn 52: 1881; b) Negita H, Kubo T, Shibata K (1975) Bull Chem Soc Jpn 48: 675
- [11] a) Popitsch A, Nachbaur E, Neissl W, Fritzer HP (1980) Monatsh Chem 111: 1321; b) Popitsch A (1984) J Mol Struct 115: 45
- [12] a) Greschonig H, Nachbaur E, Krischner H (1977) Acta Cryst B 33: 3595; b) Kratky Ch, Nachbaur E, Popitsch A (1981) Acta Cryst B 37: 654; c) Kratky Ch, Popitsch A (1980) Acta Cryst B 36: 1044
- [13] Ephraim F, Gurewitsch M (1910) Ber Dtsch Chem Ges 43: 138
- [14] Sheldrick GM (1976) SHELX76, a computer program for crystal structure determination. Univ of Cambridge, England
- [15] Kemmer F (1985) Dissertation Universität Graz

- [16] a) *Stewart JM* (1976) The XRAY system 1976. Tech Rep TR-446. Computer Science Center, Univ of Maryland, USA; b) *Motherwell S*: PLUTO, a program for plotting molecular and crystal structures. Cambridge Crystallographic Data Centre, England
- [17] a) *Zachariasen WH* (1967) *Acta Cryst* 23: 558; b) *Cooper MJ, Rouse KD* (1970) *Acta Cryst A* 26: 214; c) *Becker PJ, Coppens P* (1974) *Acta Cryst A* 30: 129; d) *Lawrence JL* (1977) *Acta Cryst A* 33: 232
- [18] *Coppens P, Hamilton WC* (1970) *Acta Cryst A* 26: 71
- [19] *Seiler P, Dunitz JD* (1978) *Acta Cryst A* 34: 329
- [20] a) *Denne WA* (1972) *Acta Cryst A* 28: 192; b) *Thornley FR, Nelmes RJ* (1974) *Acta Cryst A* 30: 748