

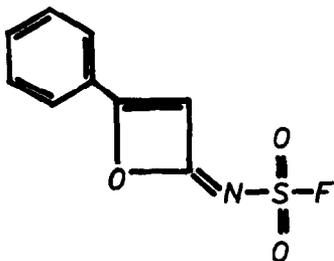
NACHWEIS DES 1,2,3-OXATHIAZINON-(4)- RINGES
DURCH EINE RÖNTGENSTRUKTURANALYSE

D. Kobelt, E.F. Paulus und K.-D. Kampe

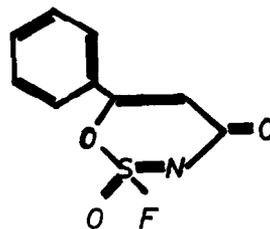
Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt-Main, Deutschland

(Received in Germany 12 February 1971; received in UK 22 March 1971)

Für das auf dem Weg einer Cycloaddition aus $\text{FSO}_2 \text{N} = \text{C} = \text{O}$ und $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{CH}$ erhaltene Reaktionsprodukt waren 2 Strukturen vorgeschlagen worden¹⁾:



(I)



(II)

Durch chemische und spektroskopische Untersuchungen konnte nicht eindeutig geklärt werden, welche der beiden Strukturformeln zu bevorzugen sei. Wir führten deshalb eine Röntgenstrukturanalyse durch.

Die Messungen wurden auf einem automatischen Siemens-Einkristalldiffraktometer (Cu-K α -Strahlung, $\theta_{\text{max}} = 60^\circ$) nach Prof. W. Hoppe durchgeführt.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellkonstanten $a = 16,26 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $b = 13,13 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $c = 4,987 \pm 0,005 \text{ \AA}$; $\alpha = 91,6 \pm 0,3^\circ$; $\beta = 97,9 \pm 0,3^\circ$; $\gamma = 113,9 \pm 0,3^\circ$.

Mit 4 Molekülen in der Zelle ergibt sich eine röntgenographische Dichte von $1,572 \text{ g/cm}^3$.

Die Kristalle neigen stark zur Zwillingsbildung längs der Nadelachse (kristallographische c-Achse).

Das Strukturproblem wurde mit Hilfe der Methoden zur direkten Phasenbestimmung gelöst²⁾. Nach mehreren Zyklen Kleinste-Quadrate-Verfeinerung (Block und Vollmatrix) liegt der R-Faktor ($R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \cdot 100 \%$) bis jetzt bei 14,6 % (2295 Reflexe mit $\sigma < 15 \%$).

Die Abbildung gibt die Struktur zusammen mit den Bindungsabständen wieder. In

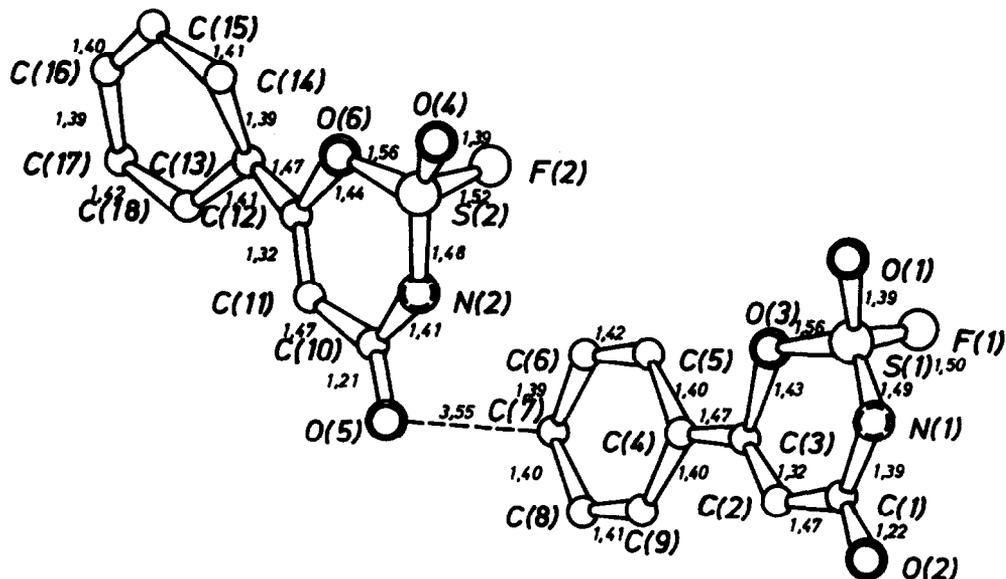


Abb.: Projektion der asymmetrischen Einheit auf die a/b-Ebene.

Mittlere Standardabw. $\bar{\sigma}$: C - C : 0,02; C - N : 0,02; C - O : 0,02; S - N : 0,01;
S - O : 0,01; S - F : 0,01.

Längenangaben in Å.

der asymmetrischen Einheit befinden sich 2 völlig gleiche Moleküle. Der Strukturvorschlag (II) ist bewiesen, woraus hervorgeht, daß offensichtlich eine 2 + 4 - Cycloaddition eingetreten ist. Die beiden Sechsringe liegen annähernd in einer Ebene. Die sich entsprechenden Bindungsabstände in den 2 unabhängig voneinander bestimmten Molekülen sind praktisch identisch. Eine geplante Strukturparameterverfeinerung wird deshalb sehr zuverlässige Bindungsabstände für das neue Ringsystem ergeben.

Die Schwefel-Stickstoffbindung ist wohl als semipolare Bindung aufzufassen. Der Abstand ist wesentlich kleiner als in Sulfamiden ($1,66 \text{ \AA}$)³⁾. Die anderen Bindungsabstände entsprechen in etwa den in der Literatur³⁾ angegebenen Werten.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) K.-D. Kampe, Tetrahedron Letters 1970, 123.
- 2) G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, LSAM-A System of Computer Programmes for the Automatic Solution of Centrosymmetric Crystal Structures. Dieses Programm wurde mit einigen Änderungen in unser Programmsystem SER eingebaut.
- 3) International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham 1962.