

NACHWEIS DES 1,2,3-OXATHIAZOLINON-(4)-RINGES

DURCH EINE RÖNTGENSTRUKTURANALYSE

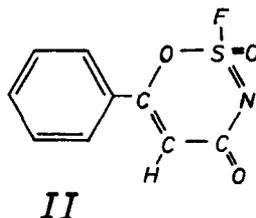
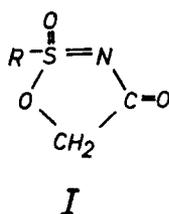
D.Kobelt, E.F.Paulus und G.Lohaus

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning

Frankfurt-Main, Deutschland

(Received in Germany 10 September 1971; received in UK for publication 6 October 1971)

Durch Umsetzung von Sulfonylisocyanaten mit Diazomethan entstehen unter Abspaltung von  $N_2$  kristallisierte 1:1-Addukte, für die aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften die Struktur I angenommen wurde <sup>1)</sup>.



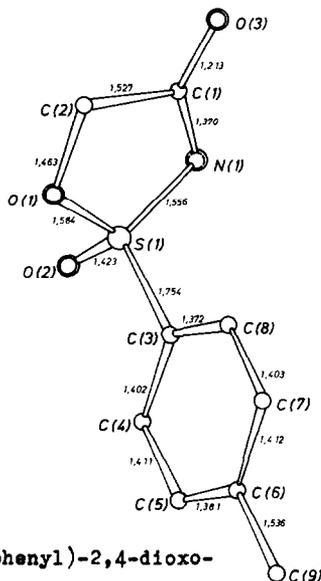
Erwartet wurde also eine große Ähnlichkeit mit dem Produkt der Cycloaddition von Fluorsulfonylisocyanat mit Phenylacetylen <sup>2)</sup>, wofür die Formel II inzwischen röntgenographisch bewiesen wurde <sup>3)</sup>. Bei beiden Reaktionen entsteht ein asymmetrisch substituiertes S-Atom. Zur Bestätigung der Analogieen wurde eine Röntgenstrukturanalyse an dem aus p-Toluolsulfonylisocyanat und Diazomethan erhaltenen Produkt durchgeführt.

Die Verbindung kristallisiert als Racemat in der centrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$  mit den Zellkonstanten  $a = 10,60_8 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,71_6 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,56_5 \pm 0,01 \text{ \AA}$  und  $\beta = 106,4 \pm 0,03^\circ$  und mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Messung der Röntgenintensitäten wurde auf einem automatischen Siemens-Einkristalldiffraktometer nach Prof.W. Hoppe vorgenommen (on line Betrieb; Mo -  $K_{\alpha}$  - Strahlung; 1727 Reflexe : 1263 mit einem relativen Fehler  $r < 15 \%$ ). Das Strukturproblem ließ sich mit den Methoden zur direkten Phasenbestimmung <sup>4,5)</sup> eindeutig lösen. Die Verfeinerung der Strukturparameter wurde mit dem Kleinste-Quadrate-Verfahren durchgeführt

(Blockmatrix und volle Matrix; 10 Zyklen; Gewichtung entsprechend der Zählstatistik).

Der R-Faktor ( $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \cdot 100 \%$ ) beträgt 8,0 %.

Die Abbildung zeigt das Ergebnis der Strukturanalyse.



2-(4-Methylphenyl)-2,4-dioxo-  
1,2,3-oxathiazolin

Standardabw.  $\bar{\sigma}$ : S-O: 0,005; S-N: 0,005; S-C: 0,006;  
O-C: 0,008; N-C: 0,008; C-C: 0,009.

Längenangaben in Å.

Der Strukturvorschlag erwies sich als richtig. Wie im Reaktionsprodukt aus Phenylacetylen und Fluorsulfonylisocyanat (II) liegt auch hier eine semipolare S-N-Doppelbindung vor. Sie ist aber von 1,49 Å im Sechsring auf 1,56 Å im Fünfring aufgeweitet. Der N-C-Abstand scheint dagegen verkleinert; er beträgt 1,37 Å im Fünfring und 1,40 Å im Sechsring, wobei aber diese Differenz noch innerhalb der Signifikanzgrenzen liegt. Die übrigen Bindungsabstände sind im Fünfring geringfügig größer.

Die unterschiedlichen Bindungslängen in den beiden Heterocyclen kann man sicherlich nicht allein durch den Übergang vom Sechsring zum Fünfring erklären. Ein Ersatz der Methylengruppe durch eine Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindung hat zur Folge, daß eine Konjugation der  $\pi$ -Elektronen im ganzen Ringsystem entsteht, was wiederum eine Verkürzung der sich entsprechenden Bindungsabstände bewirkt.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) G. Lohaus, Tetrahedron Letters 1970, 127.
- 2) K.-D. Kampe, Tetrahedron Letters 1970, 123.
- 3) D. Kobelt, E.F. Paulus und K.-D. Kampe, Tetrahedron Letters 1971, 1211.
- 4) G. Germain und M.M. Woolfson, Acta Cryst. B 24, 91 (1968).
- 5) G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, Acta Cryst. B 26, 274 (1970).