

# Molekül- und Kristallstrukturen des Dibrom- und Dijodmaleinsäurethioanhydrids

Walter Gonschorek

Institut für Kristallographie der Technischen Hochschule Aachen (BRD)

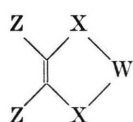
Z. Naturforsch. **35a**, 14–17 (1980); eingegangen am 26. November 1979

Herrn Prof. Dr. H. Hintenberger zum 70. Geburtstag gewidmet

*Crystal Structures of Dibrom- and Diiod Maleic Acid Thioanhydride*

The molecular and crystal structures of dibrom maleic acid thioanhydride and diiod maleic acid thioanhydride have been determined by means of single-crystal X-ray intensities. The crystal structures are isomorphous and have the space group  $P4_12_12$  (enantiomorphous with  $P4_32_12$ ). The lattice constants are  $a = 7.543 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.155 \text{ \AA}$  (DBMTA) and  $a = 7.816 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.348 \text{ \AA}$  (DIMTA). The five-membered rings of the molecules are planar with maximum deviations of  $0.003 \text{ \AA}$  (DBMTA) and  $0.005 \text{ \AA}$  (DIMTA). Adjacent molecules are held together by van-der-Waals-forces.

Zum Verständnis der Korrelation zwischen Molekülstruktur und Reaktivität von Verbindungen der



Z = Cl, Br, J  
X = CO, O  
W = S, O, CH<sub>2</sub>

allgemeinen Formel bei photochemischen (Scharf & Klar [1]) und thermischen Cycloadditionen (Scharf & Küsters [2]) und Cycloreversionsreaktionen ist die genaue Kenntnis der Molekülstruktur notwendige Voraussetzung. Die elektronische Struktur dieser Substanzklassen ist durch UV-Absorptions- und Lumineszenzmessungen hinreichend genau bekannt (Scharf & Leismann [3]), so daß ein Vergleich mit nach quantenmechanischen Näherungsverfahren berechneten Übergangsmomenten und Termkonfigurationen möglich und wünschenswert ist. Diese Näherungsrechnungen lassen sich nur durchführen, wenn die Molekülgeometrie bekannt ist. Aufgrund dieser Ergebnisse wäre es leicht, substituentenabhängige Reaktivitätsunterschiede in diesen Substanzklassen zu verstehen. In dieser Arbeit werden deshalb die Molekül- und Kristallstrukturen der Verbindungen mit X = CO, W = S und Z = Br und J bestimmt. In einer weiteren Arbeit wird die Molekül- und Kristallstruktur der entsprechenden Verbindung mit Z = Cl beschrieben. Für die drei Substanzen benutzt

wir die von Scharf & Leismann [3] eingeführten Abkürzungen DCMTA, DBMTA und DIMTA (siehe Tabelle 1).

Tab. 1. Kristalldaten.

	DBMTA	DIMTA
Molekulargewicht	271,938	365,945
$\rho_x$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,611 (1)	3,222 (1)
Raumgruppe	$P4_12_12$	$P4_12_12$
$a$ (Å)	7,543 (1)	7,816 (1)
$c$ (Å)	12,155 (4)	12,348 (1)
Z = Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle	4	4
V (Å <sup>3</sup> )	691,6 (3)	754,3 (2)
$F_{000}$	504	648

## Experimentelles

Die Kristalle wurden von Wittig vom Institut für Organische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen hergestellt. Präparation und Kristallzüchtung wurden von Wittig [4] ausführlich beschrieben. Die Gitterkonstanten wurden aus Pulverreflexen, gemessen mit einem Philips-Pulverdiffraktometer, durch Kleinste-Quadrate-Verfeinerung ( $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$ ) erhalten. Der für die Messung der integralen Intensitäten benutzte Kristall der Bromverbindung hatte die Form einer Säule mit den Abmessungen  $0,078 \times 0,086 \times 0,170 \text{ mm}^3$ . Die Begrenzungsflächen waren nicht niedrig indizierbar. Der Kristall der Jodverbindung hatte

Sonderdruckanforderungen an W. Gonschorek, Institut für Kristallographie der TH Aachen, Templergraben 55, D-5100 Aachen.

0340-4811 / 80 / 0100-0014 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

12 schön ausgebildete, etwa gleich große Begrenzungsflächen mit den (zonenweise geordneten) Indizierungen:

110	102	012
$\bar{1}10$	$\bar{1}02$	$0\bar{1}2$
$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{0}\bar{2}$	$0\bar{1}\bar{2}$
$1\bar{1}0$	$10\bar{2}$	$01\bar{2}$

Der mittlere Durchmesser dieses Kristalls betrug 0,2 mm. Die integralen Intensitäten wurden mit MoK $\alpha$ -Strahlung bestimmt. An der Bromverbindung wurden 2000 Reflexe mit einem Siemens-Diffraktometer (AED), an der Jodverbindung 2700 Reflexe mit einem Hilger & Watts-Diffraktometer vermessen.

Die linearen Absorptionskoeffizienten für MoK $\alpha$ -Strahlung, berechnet mit atomaren Absorptionskoeffizienten aus den International Tables, Vol. III [5], betragen  $\mu^{\text{DBMTA}} = 126,5 \text{ cm}^{-1}$  und  $\mu^{\text{DIMTA}} = 86,0 \text{ cm}^{-1}$ . Die Absorptionskorrektur erfolgte durch das Programm ORABS [6].

Die Zusammenfassung symmetrisch äquivalenter Reflexe ergab bei der Bromverbindung 692 unabhängige Reflexe, von denen 162 nicht signifikant von Null verschieden waren ( $F_{\text{obs}} < 3\sigma$ ). Bei der Jodverbindung verblieben 970 unabhängige Reflexe; hiervon waren 160 nicht signifikant von Null verschieden. Die Stichprobenstreuungen (sample variances) der Intensitäten symmetrisch äquivalenter Reflexe entsprachen im Mittel den aus der Zählstatistik abgeschätzten Standardabweichungen. Deshalb wurde auf eine Korrektur zur Berücksichtigung der anomalen Dispersion verzichtet.

## Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Beide Kristalle zeigen die gleichen systematischen Auslöschungen  $00l$  mit  $l \neq 4n$  sowie  $h00$  mit  $h \neq 2n$ , so daß nur die beiden enantiomorphen Raumgruppen  $P4_12_12$  und  $P4_32_12$  möglich sind. Da es bei der vorliegenden Untersuchung nicht darauf ankommt, welche der beiden enantiomorphen Anordnungen vorliegt, wurde für die weiteren Rechnungen die Raumgruppe  $P4_12_12$  zugrunde gelegt. Ein Strukturvorschlag konnte mit Hilfe der Patterson-Funktion gefunden werden. Wie aufgrund der gleichen Symmetrie und der fast gleichen Gitterkonstanten zu erwarten, sind die beiden Verbindungen isotyp. Die gewichtete ( $w = 1/\sigma^2$ ,  $\sigma$  aus Zählstatistik) Verfeinerung mit 42 freien Parametern führte zu den in Tab. 2 zusammengestellten Parametern. Die Atomformfaktoren der neutralen Atome wurden den International Tables, Vol. III [5] entnommen. Der gewichtete  $R$ -Wert betrug bei der Bromverbindung 2,7%. Im Falle der Jodverbindung waren die Strukturfaktoren der 22 stärksten Reflexe bis zu 15% kleiner als die entsprechenden berechneten Werte. Dies ist mit großer Sicherheit auf Extinktionseffekte zurückzuführen. Ohne Berücksichtigung dieser 22 Reflexe betrug der gewichtete  $R$ -Wert 2,5%.

Die Berechnungen der Patterson-Funktion und die Verfeinerungsrechnungen erfolgten mit dem X-RAY 70 SYSTEM [7].

## Diskussion

Beide Moleküle haben die Eigensymmetrie 2 (vgl. Abbildung 1). Die Fünferinge sind planar: nach der Methode von Schomaker et al. [8] wurden durch

Tab. 2. Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Komponenten  $U_{ij}$  ( $\times 10^4$ ) der anisotropen Temperaturschwingung (in  $\text{\AA}^2$ ). In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
DBMTA									
S	3322(2)	3322	0	346(7)	346	585(20)	−65(11)	55(10)	− 55
C <sub>1</sub>	373(6)	1396(7)	306(6)	242(27)	385(33)	374(46)	6(20)	18(29)	16(28)
C <sub>2</sub>	1172(7)	3129(8)	590(6)	206(24)	334(28)	479(55)	0(23)	63(28)	5(38)
O	546(6)	4218(6)	1193(5)	465(27)	512(28)	534(40)	79(20)	28(28)	−240(30)
Br	−1894(1)	860(1)	804(1)	291(3)	578(5)	749(6)	54(6)	95(4)	− 55(5)
DIMTA									
S	3331(2)	3331	0	288(8)	288	473(16)	−77(11)	45(8)	− 45
C <sub>1</sub>	467(6)	1489(6)	283(4)	279(28)	222(25)	271(25)	−12(19)	−19(23)	43(20)
C <sub>2</sub>	1220(6)	3178(7)	566(4)	221(25)	274(26)	339(29)	−13(22)	−18(22)	− 2(24)
O	589(5)	4284(5)	1103(3)	375(23)	351(23)	491(22)	26(16)	30(19)	−157(20)
J	−1993(1)	938(1)	793(1)	284(2)	426(2)	518(2)	−28(2)	85(2)	− 4(2)

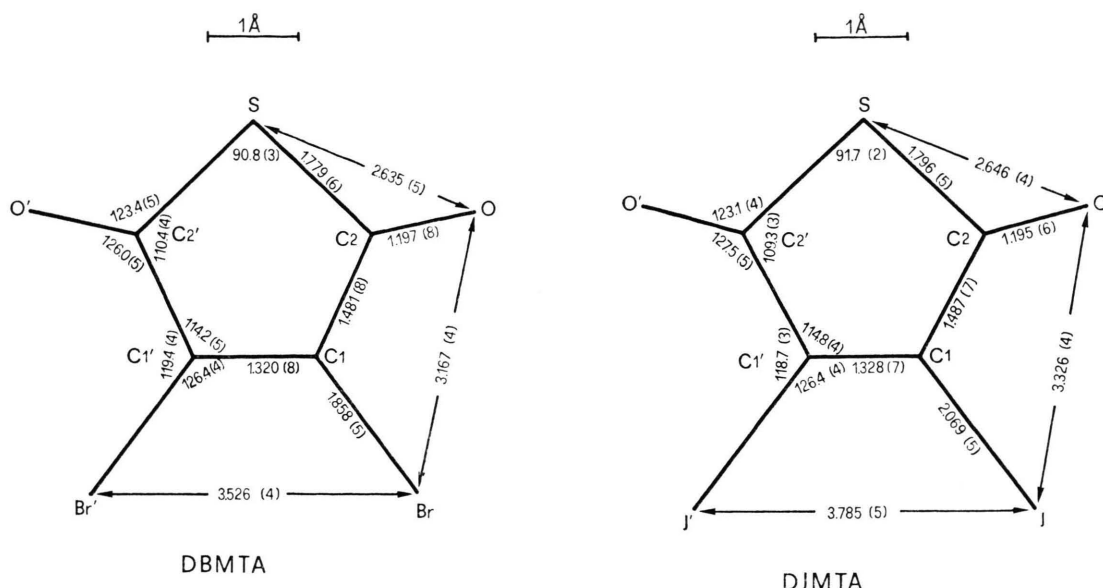


Abb. 1. Molekülgeometrien des DBMTA und des DIMTA. Im Kristall verläuft durch die Mitte der C=C-Bindung und durch das Schwefelatom eine zweizählige Achse.

die Atome der Fünferinge S, C<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>', C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>' Ausgleichebenen gelegt. Die Abstände der Atome von diesen Ebenen betragen

	DBMTA	DIMTA
S	0,0 Å	0,0 Å
C <sub>1</sub> , C <sub>1</sub> '	0,003	0,003
C <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> '	0,002	0,005
O	0,087	0,074
Halogene	0,026	0,081

Beide Moleküle unterscheiden sich bis auf die Kohlenstoff-Halogenabstände nur geringfügig (Abbildung 1). Die Bindungsabstände sind ohne Ausnahme etwas kürzer als die von Pauling [9] angegebenen Abstände kovalenter Bindung. Der C-S-C-Winkel entspricht dem für H<sub>2</sub>S gefundenen Wert (Pauling [9] von 92,2(1)°).

Im Maleinsäureanhydrid (W = O, X = CO, Z = H) sind die vergleichbaren innermolekularen Abstände noch kürzer als die hier gefundenen (Marsh et al. [10]). Der maximale Abstand der Kohlenstoffatome von der durch sie gelegten Ausgleichsebene beträgt 0,005 Å, während der Ringsauerstoff 0,029 Å von dieser Ebene entfernt ist.

Die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle ist in Abb. 2 dargestellt. Jedes Molekül liegt auf einer zweizähligen Achse und ist um 34,5° (DBMTA) und 33,0° (DIMTA) gegenüber der a-,

b-Ebene gekippt. Die kürzesten intermolekularen Abstände sind in Tab. 3 angegeben. Hiernach wird die intermolekulare Bindung überwiegend durch van-der-Waals-Kräfte bewerkstelligt. Während jedoch in der Jodverbindung die gemessenen J-J- und J-O-Ab-

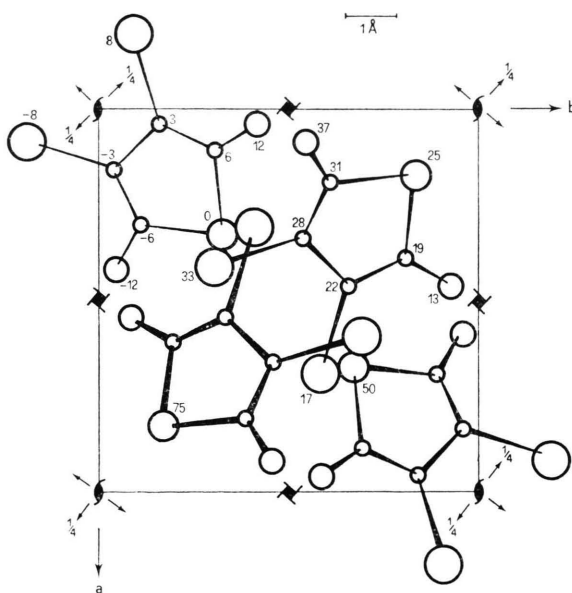


Abb. 2 Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle. Die Zahlen sind z-Parameter  $\times 100$ . Diese Zeichnung gilt für das DBMTA.

Tab. 3. Inter molekulare Abstände.

	Abstände [Å]	Summe* [Å]		Abstände [Å]	Summe* [Å]
O—O	3,204(8)	2,80	O—O	3,254(5)	2,80
Br—Br	4,030(1)	3,90	J—J	4,144(1)	4,30
Br—Br	4,271(1)		J—J	4,375(1)	
Br—O	3,082(4)	3,35	J—O	3,183(4)	3,55
Br—S	3,896(1)	3,80	J—S	4,098(1)	
Br—S	4,066(2)		J—S	4,110(1)	4,00

\* Summe der van der Waals-Radien nach L. Pauling (1960).

stände erheblich kürzer sind als die entsprechenden van-der-Waals-Abstände, trifft dies in der Bromverbindung nur noch für den Br-O-Abstand zu. Das ist im Einklang damit, daß die Bromverbindung nach wenigen Wochen zerfällt, während die Jodverbindung jahrelang beständig ist.

Die räumliche Verknüpfung, Halogen-Halogen und Halogen-Sauerstoff mit den in Tab. 3 angegebenen Abständen, kann anhand der Abb. 3 veranschaulicht werden. Wir betrachten Molekül B. Sein Schwefelatom und sein Schwerpunkt liegen bei  $Z = 0,25$ . Dieses Molekül knüpft an vier Nachbarmoleküle an: A und E bei  $Z = 0$  und C und F bei  $Z = 0,5$ . Die gepunkteten Striche verbinden Halogen mit Halogen, die gestrichelten Halogen mit Sauerstoff. Die räumliche Verknüpfung läuft spiralenförmig um die  $4_1$ -Achsen, z. B. mit A bei  $Z = 0$  beginnend über B, C, D, nach A bei  $Z = 1$ . Jedes Molekül gehört zwei Spiralen an, die um  $x = \frac{1}{2}$ ,  $y = \frac{1}{2}$  gegeneinander versetzt sind.

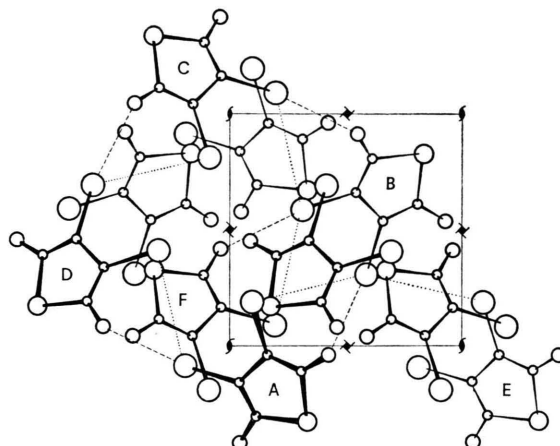


Abb. 3. Räumliche Verknüpfung der Moleküle. Die gepunkteten Verbindungslinien zwischen den Halogenatomen markieren die Abstände Br—Br = 4,030 Å, J—J = 4,144 Å. Die gestrichelten Linien markieren die Abstände Br—O = 3,082 Å und J—O = 3,183 Å.

Dank gilt Prof. J. Fleischhauer, der den Anstoß zu dieser Arbeit gab. Prof. Th. Hahn gab Gelegenheit, die Arbeit am Institut für Kristallographie in Aachen durchzuführen und unterstützte die Darstellung der Ergebnisse durch fruchtbare Diskussionen. Herr R. Becker entwarf die Zeichnungen. Die Messungen am Hilger- & Watts-Diffraktometer wurden am Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum mit Unterstützung der Herren Dr. W. Gebert und Prof. E. Tillmanns durchgeführt. Das automatische Siemens-Diffraktometer wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt. Sämtliche Rechnungen wurden am Rechenzentrum der TH Aachen durchgeführt.

- [1] H. D. Scharf u. R. Klar, Chem. Ber. **105**, 575 (1972).
- [2] H. D. Scharf u. W. Küsters, Chem. Ber. **105**, 564 (1972).
- [3] H. D. Scharf u. H. Leismann, Z. Naturforsch. **28b**, 662 (1973).
- [4] A. Wittig, Dissertation an der Technischen Hochschule Aachen (1974).
- [5] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham 1968.
- [6] D. J. Wehe, W. R. Busing u. H. A. Levy, Oak Ridge National Laboratory, ORABS: A fortran program

- for calculating single crystal absorption corrections (1962).
- [7] J. M. Stewart, F. A. Kundell u. J. C. Baldwin, X-Ray 70, Computer Science Center, University of Maryland (1970).
- [8] V. Schomaker, J. Waser, R. E. Marsh u. G. Bergman, Acta Cryst. **12**, 600 (1959).
- [9] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press (1960).
- [10] R. E. Marsh, U. Earl u. H. E. Wilcox, Acta Cryst. **15**, 35 (1962).