

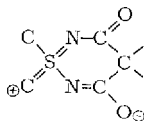
## Die Kristallstruktur von 1-Benzyl-1,4,4-trimethyl-1,2,6-thia(VI)-diazin-3,5(4H)-dion

Tony Debaerdemaeker und Rudolf Allmann\*

Fachbereich Geowissenschaften (Kristallographie) der Universität Marburg/Lahn,  
D-3550 Marburg, Lahnberge

Eingegangen am 7. Mai 1973

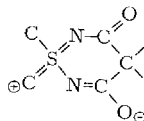
Die Struktur der Titelverbindung wurde mittels Röntgenbeugung aufgeklärt: Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 8.947$ ,  $b = 21.055$ ,  $c = 7.688$  Å,  $\beta = 113.61^\circ$ ,  $Z = 4$  Moleküle/Zelle,  $D_m = 1.31$  g·cm<sup>-3</sup>,  $D_x = 1.323$  g·cm<sup>-3</sup>,  $R = 2.7\%$ . Der Thiadiazinring ist nicht ganz eben, sondern C-4 knickt um 0.17 Å so aus der Ringebene heraus, daß sich die eine der daran gebundenen Methylgruppen der an S gebundenen Benzylgruppe bis zum van der Waals'schen Kontakt nähert. Dadurch kann das zu hohem Feld verschobene NMR-Signal ( $\tau = 9.6$ ) dieser Methylgruppe erklärt werden. Insgesamt ist das Molekül fast spiegelsymmetrisch. Zwischen benachbarten Molekülen bestehen schwache C—H···O-Wasserstoffbrücken, die durch die polare Grenzformel



erklärt werden können.

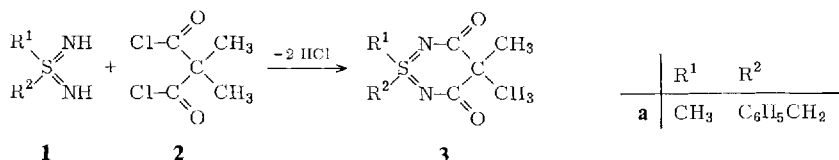
### The Crystal Structure of 1-Benzyl-1,4,4-trimethyl-1,2,6-thia(VI)diazine-3,5(4H)-dione

The structure of the title compound was elucidated by X-ray diffraction: space group  $P2_1/c$ ,  $a = 8.947$ ,  $b = 21.055$ ,  $c = 7.688$  Å,  $\beta = 113.61^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $D_m = 1.31$  g·cm<sup>-3</sup>,  $D_x = 1.323$  g·cm<sup>-3</sup>,  $R = 2.7\%$ . The thiadiazine ring deviates slightly from planarity. C-4 is 0.17 Å out of plane. So one of the methyl groups at C-4 gets van der Waals contact with the benzyl group at S, which explains the shift of the n.m.r. signal of that methyl group to higher field ( $\tau = 9.6$ ). The molecule obeys nearly mirror symmetry. Weak C—H···O hydrogen bonds exist between adjacent molecules, which are possible because of the limiting polar formula:



Haake et al.<sup>1)</sup> konnten *S,S*-Dialkylschwefeldiimide (**1**) mit Dimethylmalonyldichlorid (**2**) zu neuartigen Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen **3** umsetzen.

<sup>1)</sup> M. Haake, H. Fode und B. Eichenauer, Liebigs Ann. Chem. **759**, 107 (1972).



Sind  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  aliphatische Reste, so liegen die NMR-Signale der  $\text{CH}_3$ -Gruppen an C-4 wie erwartet bei  $\tau = 8.8\text{--}8.7$ . Ist einer der Reste eine Benzylgruppe, so verschiebt sich überraschenderweise das Signal der einen  $\text{CH}_3$ -Gruppe zu hohem Feld ( $\tau = 9.6$ ). Bei der zweifach *S*-benzylierten Verbindung liegen die beiden  $\text{CH}_3$ -Signale als Singulett bei  $\tau = 9.6^1$ ). Diese Verschiebung um etwa 0.8 ppm zu höherem Feld wurde durch den diamagnetischen Abschirmungseffekt durch die Phenylringe der *S*-Benzyl-Gruppen erklärt. Um festzustellen, ob die 4-Methylgruppe sich wirklich nahe genug dem Phenylrest nähert, wurde die Struktur der *S*-Benzyl-*S*-methyl-Verbindung **3a** mittels Röntgenbeugung untersucht.

### Sammlung der Meßdaten

Ein Kristall der Titelverbindung **3a** ( $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ) wurde mit einem Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 vermessen ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\Theta_{\text{max}} = 22^\circ$ ). Es wurden alle Reflexe mit  $l \geq 0$  vermessen, so daß für die meisten Werte zwei symmetrieabhängige Reflexe mit  $\pm k$  gemittelt werden konnten. Die Abweichungen zwischen den beiden Werten waren jeweils kleiner als 5%. Von 1563 symmetrieabhängigen Reflexen waren 363 kleiner als  $F_{\text{min}} = 6.9$  („unbeachtete“ Reflexe). Es erfolgte keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 2.22 \text{ cm}^{-1}$ ).

Die folgenden Kristalldaten wurden ermittelt:

$a = 8.947(6) \text{ \AA}$	Raumgruppe: $P2_1/c$
$b = 21.055(14) \text{ \AA}$	$M = 264.35 \text{ amu}$ .
$c = 7.688(7) \text{ \AA}$	$Z = 4$ (Moleküle/Zelle)
$\beta = 113.61(3)^\circ$	Schmp. $= 210^\circ\text{C}$
$V = 1327.0 \text{ \AA}^3$	$D_{\text{m}} = 1.31 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$F_{000} = 560$	$D_{\text{x}} = 1.323 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

### Gang der Rechnung

Zur Strukturaufklärung wurde das MULTAN-Programm<sup>2)</sup> benutzt. Als overall-Temperaturfaktor ergab sich  $B = 2.46 \text{ \AA}^2$ . 200 Reflexe mit den größten  $E$ -Werten wurden benutzt. Nach der  $\Sigma_1$ -Formel konnten 5 Vorzeichen mit einer Wahrscheinlichkeit  $> 0.95$  bestimmt werden, nämlich  $40\bar{6} +$ ,  $0.22.0 +$ ,  $040 -$ ,  $0.10.0 -$ ,  $0.18.0 -$ . Der Nullpunkt wurde durch die folgenden 3 Vorzeichen festgelegt:  $3.15.\bar{3} +$ ,  $1.16.\bar{3} +$ ,  $42\bar{7} +$ . Für weitere 5 Reflexe:  $(312, 2.15.3, 10\bar{6}, 3.14.\bar{4}$  und  $3.16.\bar{4})$  wurden die  $2^5 = 32$  Vorzeichenkombinationen durchgerechnet, von denen 8 dieselben Phasen ergaben mit dem höchsten Wert für „the combined figure of merit“. Eine  $E$ -Fouriersynthese mit den berechneten Vorzeichen ergab eindeutig die Lage von 17 der 18 Nicht-Wasserstoffatome. Der  $R$ -Wert betrug mit diesen 17 Atomlagen 28.3%. Am Ende der Verfeinerung wurde der Nullpunkt um  $1/2, 0, 1/2$  verschoben, damit möglichst viele Atome des Moleküls im Bereich  $0 \leq x, y, z < 1$  liegen.

<sup>2)</sup> G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr. A **27**, 368 (1971).

Tab. 1.  $C_{13}H_{16}N_2O_2S$  (3a). Atomparameter nach der letzten Verfeinerung ( $R = 2.7\%$ ),  $\bar{\sigma}(x, y, z)$  ist der über alle 3 Koordinaten gemittelte absolute Fehler, ebenso ist  $\bar{\sigma}(B)$  der über die 6  $B_{ik}$ -Werte gemittelte Fehler  $\exp[-(B_{11} \cdot h^2 + a^2/4 + \dots + 2B_{12}hk \cdot a^* \cdot b^*/4 + \dots)]$

Atom	x	y	z	$\bar{\sigma}(xyz)$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$	$\bar{\sigma}(B)$
S(1)	0.09448	0.13546	0.43343	$0.6 \cdot 10^{-3}$ Å	3.98	2.46	2.62	0.06	1.50	-0.00	0.02 Å <sup>2</sup>
N(2)	0.1517	0.0655	0.4517	2	5.16	2.51	3.41	0.17	2.01	-0.29	0.07
C(3)	0.2111	0.0378	0.6265	2	4.39	2.53	4.14	0.08	2.53	0.25	0.09
C(4)	0.2263	0.0747	0.8057	2	3.85	2.62	3.23	0.09	1.96	0.34	0.08
C(5)	0.1383	0.1387	0.7744	2	4.60	3.26	2.58	-0.52	1.36	-0.33	0.08
N(6)	0.0814	0.1695	0.6059	2	4.60	2.82	3.17	0.38	1.98	-0.05	0.07
O(3)	0.2572	-0.0170	0.6436	2	10.17	2.99	6.44	1.77	5.16	0.80	0.08
O(5)	0.1243	0.1643	0.9098	2	5.42	4.60	3.38	0.60	2.15	-0.57	0.08
C(7)	0.1644	0.0319	0.9231	3	7.10	3.59	4.24	-0.88	3.31	0.18	0.12
C(8)	0.4087	0.891	0.9181	3	4.19	3.59	4.62	0.62	1.28	0.88	0.11
C(9)	-0.0974	0.1403	0.2450	3	4.95	3.29	3.80	0.08	1.02	0.25	0.12
C(10)	0.2197	0.1820	0.3506	3	5.60	2.84	2.96	0.01	2.38	0.42	0.10
C(11)	0.3936	0.1810	0.4880	2	4.46	2.96	2.85	-0.13	2.15	0.27	0.09
C(12)	0.4543	0.2287	0.6203	2	4.26	3.43	3.73	-0.01	2.34	-0.07	0.09
C(13)	0.6146	0.2288	0.7449	3	4.77	4.95	3.88	-0.65	2.39	-0.59	0.10
C(14)	0.7176	0.1811	0.7395	3	4.34	6.90	4.22	0.46	2.33	0.85	0.12
C(15)	0.6589	0.1329	0.6096	3	5.80	5.28	5.77	1.98	3.85	1.04	0.11
C(16)	0.4970	0.1322	0.4846	3	6.34	3.47	4.19	0.49	3.46	-0.01	0.10
H(71)	0.174	0.053	1.037	23	8.6	4.1	3.4	-2.2	2.4	-0.2	1.3
H(72)	0.050	0.022	0.853	26	6.7	7.1	4.9	-2.5	2.7	1.0	1.5
H(73)	0.229	-0.008	0.957	28	10.7	5.8	7.0	0.6	5.8	4.5	1.3
H(81)	0.470	0.052	0.942	26	5.1	3.1	10.1	0.8	2.5	0.8	1.4
H(82)	0.445	0.117	0.850	29	5.0	6.7	5.0	-0.6	-0.4	-0.0	1.5
H(83)	0.426	0.109	1.042	29	3.5	11.0	8.0	-1.0	1.5	-1.5	1.6
H(91)	-0.086	0.122	0.134	26	4.8	7.8	5.0	-0.3	1.0	-0.9	1.5
H(92)	-0.126	0.186	0.226	26	5.2	6.5	5.7	0.2	0.2	2.3	1.4
H(93)	-0.169	0.116	0.273	25	3.2	7.0	7.1	-1.3	-0.4	3.2	1.5
H(10)	0.198	0.163	0.225	22	3.3	6.6	3.6	-1.1	1.9	-1.2	1.1
H(11)	0.176	0.219	0.339	20	3.4	4.2	1.7	-2.0	-0.2	-0.5	1.0
H(12)	0.383	0.261	0.619	21	4.2	4.3	4.3	-2.2	1.7	-0.6	1.2
H(13)	0.656	0.261	0.834	23	3.9	6.6	4.1	1.3	0.6	-0.4	1.2
H(14)	0.832	0.182	0.822	25	5.3	7.1	4.0	1.1	2.0	-0.9	1.3
H(15)	0.720	0.102	0.612	24	8.2	4.7	3.8	-1.5	1.8	-0.1	1.5
H(16)	0.456	0.100	0.399	25	5.9	5.1	8.5	5.2	4.4	2.6	1.3

Mit isotropen Temperaturfaktoren konnten die Parameter der 18 Nicht-Wasserstoffatome auf  $R = 10.5\%$  verfeinert werden. Mit anisotropen Temperaturfaktoren fiel  $R$  weiter auf  $7.0\%$ . Eine mit diesen Daten berechnete Differenzen-Fouriersynthese ergab die Lage aller 16 Wasserstoffatome. In der anschließenden Verfeinerung mit allen 34 Atomen und mit anisotropen Temperaturfaktoren konnte der konventionelle  $R$ -Wert für die 1200 beobachteten Reflexe auf  $2.7\%$  gesenkt werden (endgültige Parameter siehe Tab. 1). Von den 363 unbeobachteten Reflexen wurden nur 76 größer als  $F_{\min}$  berechnet, jedoch keiner größer als  $1.5 F_{\min}$ . Es wurden folgende Atomformfaktoren verwendet: S, O und N nach *Hanson et al.*<sup>3)</sup>,  $C_{\text{valence}}$  nach *Allmann*<sup>4)</sup> und  $H_{\text{bond}}$  nach *Stewart et al.*<sup>5)</sup>. Der gewogene  $R$ -Wert nach der letzten Verfeinerung beträgt  $3.4\%$ , wobei die folgenden Gewichte bzw.  $\sigma(F)$ -Werte eingesetzt wurden

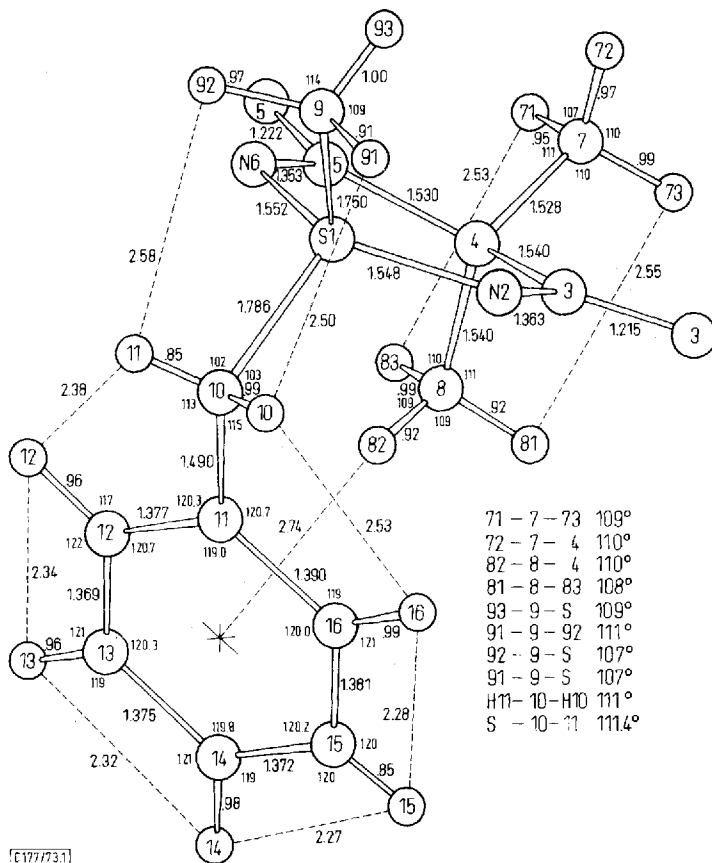


Abb. 1.  $x, y$ -Projektion eines Moleküls 1-Benzyl-1,4,4-trimethyl-1,2,6-thiadiazin-3,5(4H)-dion ( $\downarrow x, \leftarrow y$ ). In den Kreisen stehen die Atomnummierungen aus Tab. 1 (kleine Kreise: H). Die Abstände in Å und Winkel (kleine Zahlen) sind unkorrigiert. Wegen der fehlenden Winkel am Thiadiazinring siehe Tab. 2 und Abb. 2

<sup>3)</sup> H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und Skilman, *Acta Crystallogr.* **17**, 1040 (1964).

<sup>4)</sup> R. Allmann, *Acta Crystallogr.* **22**, 432 (1967).

<sup>5)</sup> R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1963).

( $w = 1/\sigma^2(F)$ ): Für die beobachteten Reflexe  $1.2 \leq \sigma(F) \leq \max(\sigma(F))_{\text{statistisch}} = 1.0) \div 0.02 \cdot F \leq 5.1$ , für die unbeobachteten Reflexe  $\sigma(F) = F_{\min} = 6.9$ . In einer abschließenden Differenzen-Fouriersynthese traten keine  $\Delta\rho$ -Werte  $>0.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$  auf.

In Abb. 1 sind die gefundenen Bindungslängen eingetragen (Bindungswinkel im Heteroring in Tab. 2). Nach Anwendung einer Längenkorrektur aufgrund der thermischen Schwingungen (riding model<sup>6)</sup>) ergeben sich die etwas längeren Abstände der Tab. 3. Während der Benzolring praktisch eben ist (maximale Abweichung aus der besten Ebene für C = 0.008 Å, für H = 0.06 Å, C(10) = 0.036 Å), ist der Heteroring entlang der Linie S...C(4) um 12° geknickt. Die Abweichungen aus der besten Ebene durch die 8 Atome S—N(6), O(3) und O(5) sowie die Torsionswinkel im Heteroring sind in Abb. 2 angegeben. Die 4 an C(4) bzw. S gebundenen Kohlenstoffatome weisen die folgenden Abstände aus der Ebene des Heterorings auf: C(7) −0.82 Å, C(8) +1.61 Å, C(9) −1.21 Å, C(10) +1.54 Å. Der Diederwinkel zwischen dem Hetero- und dem Phenylring beträgt 57°.

Tab. 2. Bindungswinkel im und am Heteroring (Standardabweichungen 0.2–0.3°)

N(6)–S–N(2)	119.8°	C(3)–C(4)–C(5)	116.6°
N(6)–S–C(9)	107.2	C(3)–C(4)–C(7)	107.9
N(6)–S–C(10)	108.9	C(3)–C(4)–C(8)	107.2
N(2)–S–C(9)	108.0	C(5)–C(4)–C(7)	109.1
N(2)–S–C(10)	108.8	C(5)–C(4)–C(8)	106.1
C(9)–S–C(10)	102.8	C(7)–C(4)–C(8)	109.8
S–N(2)–C(3)	118.8	C(4)–C(5)–N(6)	123.1
N(2)–C(3)–C(4)	121.8	C(4)–C(5)–O(5)	118.4
N(2)–C(3)–O(3)	119.7	N(6)–C(5)–O(5)	118.5
C(4)–C(3)–O(3)	118.6	C(5)–N(6)–S	118.0

Tab. 3. Korrigierte Bindungslängen (riding model) und die aus den Koordinatenfehlern (Tab. 1) berechneten Standardabweichungen

S(1)–N(2)	1.556 (2) Å	C(7)–H(71)	0.97 (2) Å
N(2)–C(3)	1.366 (3)	C(7)–H(72)	1.00 (3)
C(3)–C(4)	1.542 (3)	C(7)–H(73)	1.03 (3)
C(4)–C(5)	1.536 (3)	C(8)–H(81)	0.96 (3)
C(5)–N(6)	1.360 (3)	C(8)–H(82)	0.94 (3)
S(1)–N(6)	1.557 (2)	C(8)–H(83)	1.04 (3)
S(1)–C(9)	1.767 (3)	C(9)–H(91)	0.99 (3)
S(1)–C(10)	1.792 (3)	C(9)–H(92)	1.02 (3)
C(3)–O(3)	1.254 (3)	C(9)–H(93)	0.96 (3)
C(5)–O(5)	1.245 (3)	C(10)–H(10)	1.00 (2)
C(4)–C(7)	1.546 (4)	C(10)–H(11)	0.87 (2)
C(4)–C(8)	1.555 (4)	Mittel C(sp <sup>3</sup> )–H	0.98 (2)
C(10)–C(11)	1.491 (4)		
C(11)–C(12)	1.380 (3)	C(12)–H(12)	0.93 (2)
C(12)–C(13)	1.378 (4)	C(13)–H(13)	0.94 (2)
C(13)–C(14)	1.382 (4)	C(14)–H(14)	0.97 (3)
C(14)–C(15)	1.373 (4)	C(15)–H(15)	0.87 (3)
C(15)–C(16)	1.393 (4)	C(16)–H(16)	0.91 (3)
C(11)–C(16)	1.404 (4)	Mittel C(sp <sup>2</sup> )–H	0.92 (2)
Mittel C=C	1.385 (5)		

<sup>6)</sup> W. R. Busing und H. A. Levy, Acta Crystallogr. 17, 142 (1964).

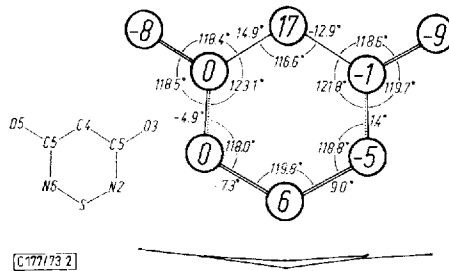
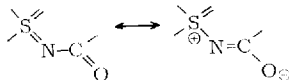


Abb. 2. Projektion des Thiadiazinrings auf die Ringebene. In den Kreisen steht die Abweichung aus der Ringebene in 1/100 Å. Außer den Bindungswinkeln sind die Torsionswinkel der sechs Bindungen im Ring angegeben. Die dazu senkrechte Projektion (unten) zeigt die Knickung des Moleküls

### Diskussion der Ergebnisse

Der Heteroring ist nicht völlig eben, wohl aber nahezu die beiden Ringhälften S—N(2)—C(3)—C(4)—O(3) bzw. S—N(6)—C(5)—C(4)—O(5) (maximale Abweichungen aus der besten Ebene 0,01 bzw. 0,03 Å). Vor allem C(4) fällt stark aus der Ebene heraus und zwar in Richtung auf C(8), d.h. C(8) ist in Richtung auf den benachbarten Phenylring verschoben. Dadurch ist H(82) nur noch 2,73 Å von der Ebene des Phenylrings entfernt. Da der C—H-Abstand in Wirklichkeit  $\approx 1,09$  Å beträgt, sind die Abstände von H(82) zum Ring sogar noch etwas kleiner ( $\approx 2,6$  Å). Die Abstände von H(82) zu den Ringatomen C(11)—C(16) liegen zwischen 2,96 Å für C(11) und 3,19 Å für C(14). Der Abstand vom Mittelpunkt des Rings beträgt 2,74 Å, d.h. H(82) liegt fast genau über der Mitte des Phenylrings etwas in Richtung auf C(11) verschoben. Da dieser Abstand etwas kürzer ist als die Summe der van der Waals'schen Radien ( $1,70 + 1,20 = 2,90$  Å), sollte die Methylgruppe C(8)H<sub>3</sub> bei dieser Konformation auch in Lösung an der freien Drehbarkeit behindert sein. Allerdings kann bei Raumtemperatur noch keine Aufspaltung des NMR-Signales bei  $\tau = 9,6$  beobachtet werden. Offenbar kann C(4) in Lösung auf die andere Seite des Heterorings durchschwingen und die Benzylgruppe um die S—C(10)-Bindung verdreht werden. Zumindest aber bewirkt diese starke Annäherung der Methylgruppe C(8)H<sub>3</sub> an den Phenylring die beobachtete Verschiebung des CH<sub>3</sub>-NMR-Signals zu höherem Feld<sup>1)</sup>.



Die Bindungslängen im Heteroring entsprechen weitgehend der Formel



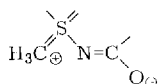
wobei die polare Grenzformel zu ungefähr 25% am Grundzustand beteiligt ist. Dafür spricht vor allem der gegenüber einer Einfachbindung stark verkürzte C—N-Abstand von 1,36 Å. Benutzt man die Pauling-Formel<sup>7)</sup>  $I(n) = I(1) + k \cdot \log n$  und paßt man  $k$  den folgenden Werten an (S=N = 1,53, S—N = 1,67, S=C = 1,61, S—C(sp<sup>3</sup>) = 1,80 Å, N=C = 1,26, N—C(sp<sup>2</sup>) = 1,43, O=C = 1,22, O—C(sp<sup>2</sup>) =

<sup>7)</sup> L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 542 (1947).

Tab. 4. Vergleich der gemittelten Bindungslängen (Å) und Winkel (°) in 1,2,6-Thia(VI)diazin-3,5(4*H*)-dion mit denen im *S,S*-Dimethylsulfodiimid<sup>8,9)</sup> sowie Längen, die für die angegebenen Bindungsordnungen *n* berechnet werden (siehe Text)

					
	unkorr.	korrigiert	Gas <sup>8)</sup>	Kristall <sup>9)</sup>	berechnet
S—N	1.550 (2)	1.556 (1)	1.533 (2)	1.53 (4)	1.56 ( <i>n</i> = 1.75)
S—C	1.768 (18)	1.779 (13)	1.791 (2)	1.76 (5)	1.78 ( <i>n</i> = 1.08)
N—C	1.358 (5)	1.363 (3)	—	—	1.37 ( <i>n</i> = 1.25)
C—O	1.218 (4)	1.250 (4)	—	—	1.25 ( <i>n</i> = 1.75)
C(4)—C	1.534 (6)	1.551 (4)	—	—	(1.51) ( <i>n</i> = 1.00)
C—H	0.95 (3)	0.97 (3)	1.085 (8)	—	
N—S—N	119.8 (2)	—	135.0 (12)	122 (3)	
C—S—C	102.8 (2)	—	101.2 (14)	103 (3)	
C—S—N	108.2 (4)	—	104.0	108	
S—N—C	118.4 (4)	—			
S—N—H			114.1 (24)	—	
H—C—H	111 (1)	—	108.2 (11)	—	

1.40 Å), so ergeben sich die berechneten Werte der Tab. 4 in guter Übereinstimmung mit den gefundenen korrigierten Längen. Außerdem sind dort die Werte des *S,S*-Dimethylsulfodiimids<sup>8,9)</sup> zum Vergleich angegeben. Dabei ergibt sich, daß die S—C-Bindungen etwas verkürzt sind, was auf eine Verschiebung der positiven Ladung der polaren Grenzformel bis zu den C-Atomen hindeutet, wodurch die C(9)H<sub>3</sub>- bzw. die



C(10)H<sub>2</sub>-Gruppe zu Donatoren von Wasserstoffbrücken werden können. Tatsächlich werden zwei kurze C...O-Abstände beobachtet, nämlich C(9)...O(3') = 3.24 und C(10)...O(5') = 3.17 Å. Die Bindungen C(9)—H(93) bzw. C(10)—H(10) weichen jeweils um 17° von diesen C...O-Richtungen ab und die resultierenden H...O-Kontakte sind mit H(93)...O(3') = 2.40 und H(10)...O(5') = 2.24 bedeutend kürzer als die Summe der van der Waals'schen Radien (1.20 + 1.40 = 2.60 Å). Berücksichtigt man, daß bei der Röntgenbeugung der Schwerpunkt der Elektronenwolke und nicht die Lage der Protonen bestimmt wird, so verkürzen sich die H...O-Kontakte noch weiter auf 2.31 bzw. 2.14 Å. Durch diese intermolekularen C—H...O-Wasserstoffbrücken erfolgt ein teilweiser Ladungsausgleich zwischen O<sup>δ-</sup> und C<sup>δ+</sup>. Erwartungsgemäß verschiebt sich die der C—O-Valenzschwingung zuzuordnende IR-Bande bei 1620 cm<sup>-1</sup> (in KBr gemessen) in Lösung zu höheren Wellenzahlen<sup>10)</sup> (1650 cm<sup>-1</sup> in CHCl<sub>3</sub>, isolierte Moleküle ohne Wasserstoffbrücken). Eine ähnliche Verschiebung von 1665 auf 1689 cm<sup>-1</sup> wurde bei einem 2-Pyrazolin-5-on gefunden<sup>11)</sup> (O...H = 2.03, O...C = 2.95 Å).

<sup>8)</sup> H. Oberhammer und W. Zeil, Z. Naturforsch. **24 A**, 1612 (1969).

<sup>9)</sup> N. L. Webb und R. A. Gloss, Tetrahedron Lett. **1967**, 1043.

<sup>10)</sup> M. Haake, Marburg, persönliche Mitteilung.

<sup>11)</sup> D. L. Smith und E. K. Barret, Acta Crystallogr. **B 27**, 2043 (1971).

Das Molekül ist fast spiegelsymmetrisch, wobei die Spiegelebene durch die folgenden Atome verläuft: C(14), C(11), C(10), S, C(9), C(4), C(7) und C(8). Die beste Ebene durch C(9), S, C(10) und C(11) bildet mit dem Heteroring einen Winkel von  $88^\circ$  und mit dem Phenylring einen Winkel von  $86^\circ$  (statt  $90^\circ$  bei idealer Spiegelsymmetrie). Der Torsionswinkel C(9)–S–C(10)–C(11) beträgt  $176.7^\circ$ , d.h. er weicht nur  $3.3^\circ$  von dem Idealwert  $180^\circ$  für die gestaffelte Form ab. Die Ebene durch C(7)–C(4)–C(8) steht wie erwartet senkrecht auf dem Heteroring.

Außer den schon erwähnten Wasserstoffbrücken C(9)–H(93) ... O(3') und C(10)–H(10) ... O(5') tritt noch ein intermolekularer O ... H-Abstand kürzer als 2.6 Å auf: O(5) ... H(14') = 2.46 Å. Vier weitere X ... H-Abstände sind kürzer als 2.9 Å: O(5) ... H(11') = 2.61 Å, O(3) ... H(15') = 2.72 Å, O(5) ... H(12') = 2.73 Å und N(6) ... H(11') = 2.88 Å. Außerdem sind zwei H ... H-Abstände kleiner als 2.6 Å: H(81) ... H(81') = 2.36 und H(91) ... H(14') = 2.54 Å. Die Packung der Moleküle ist in Abb. 3 angedeutet.

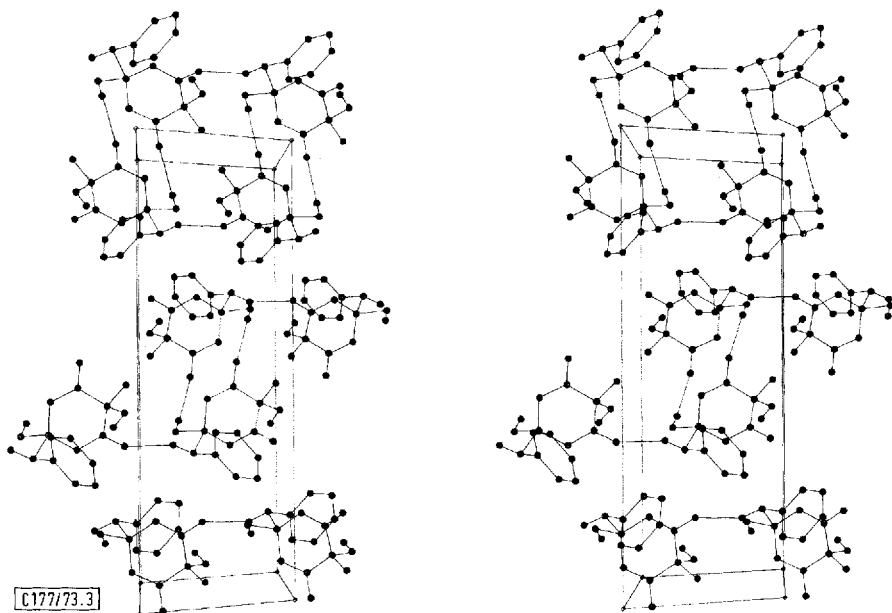


Abb. 3. Stereobildpaar der Packung der 1-Benzyl-1,4,4-trimethyl-1,2,6-thia(VI)diazin-3,5(4H)-dion-Moleküle. [100] ist Blickrichtung ( $\downarrow y, \leftarrow z$ ). Das Molekül in der rechten oberen Ecke der Zelle entspricht den Koordinaten aus Tab. 1, verschoben um  $\frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . Es sind nur die Wasserstoffatome H(82), H(93) und H(10) eingezeichnet. Die beiden letzten sind an C–H ... O-Wasserstoffbrücken beteiligt, die ebenfalls angegeben sind

Wir danken Herrn M. Haake, Marburg, für die Überlassung der verwendeten Kristalle.

[177/73]