

DEWAR, M. J. S. & SCHMEISING, H. N. (1959). *Tetrahedron*, **5**, 166.  
 FERGUSON, G. & SIM, G. A. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1962.  
 FERGUSON, G. & SIM, G. A. (1962). *J. Chem. Soc.* p. 1768.  
 GRAY, G. W., SUTHERLAND, H. H. & YOUNG, D. W. (1965). *J. Chem. Soc.* p. 4208.  
 HOY, T. G. & SUTHERLAND, H. H. (1966). *Z. Kristallogr.* **123**, 319.

*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 PHILLIPS, D. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 746.  
 SAKORE, T. D. & PANT, L. M. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 715.  
 SUTHERLAND, H. H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 171.  
 SUTHERLAND, H. H. & HOY, T. G. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1207.  
 YOUNG, D. W., TOLLIN, P. & SUTHERLAND, H. H. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 161.

*Acta Cryst.* (1969). **B25**, 1022

## Kristall- und Molekülstruktur von 4,5-Dioxo-2-thioxo-1,3-dithiolan ( $\beta$ -Modifikation)\*

VON B. KREBS

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Deutschland*

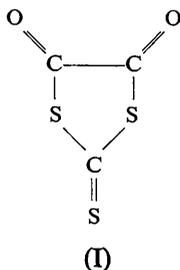
UND D. F. KOENIG

*Biology Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, L.I., New York, U.S.A.*

(Eingegangen am 5. März 1968, und wiedereingereicht am 22. Juli 1968)

The crystal structure of the  $\beta$  form of 4,5-dioxo-2-thioxo-1,3-dithiolane,  $C_3O_2S_3$ , has been determined ( $a = 16.758$ ,  $b = 5.688$ ,  $c = 6.313$  Å,  $\beta = 107.1^\circ$ , space group  $P2_1/a$ ,  $Z = 4$ ) by the symbolic addition method. The least-squares refinement converged to an  $R$  index of 6.7%. The molecule, including the  $CS_3$  group, is almost planar. The bond distances indicate a certain amount of  $\pi$  electron delocalization, although the exocyclic C–O (1.195 Å) and C–S (1.608 Å) bond distances are very close to the values generally accepted as double bond distances. The results of the structure determination are in accordance with the bonding data from a Hückel molecular orbital calculation. The structure shows an unusually short intermolecular C( $sp^2$ ) $\cdots$ O(carbonyl) contact of 2.90 Å. This is a new example of a specific structure determining intermolecular interaction between the charge centres of  $C^{\delta+}$ – $O^{\delta-}$  dipoles in polycarbonyl compounds.

4,5-Dioxo-2-thioxo-1,3-dithiolan (I) entsteht in Form tieferer Kristalle bei der Reaktion von Trithiokohlensäure mit Oxalylchlorid (Krebs & Gattow, 1963). Im Rahmen unserer Untersuchungen an Verbindungen mit einer  $CS_3$ -Gruppe und besonders für die detaillierte Diskussion der Bindungs- und Mesomerieverhältnisse



in der vorliegenden interessanten Ringverbindung (vgl. Müller, Krebs & Ahlrichs, 1966) erschien die Kenntnis der exakten Struktur des  $C_3O_2S_3$  wichtig. Ausser der Kristallstruktur der Trithiokohlensäure bei

$-100^\circ C$  (Krebs & Gattow, 1965) und derjenigen des  $[(C_6H_5)_4As]_2Ni(CS_3)_2$  (McKechnie, Miesel & Paul, 1967) sind bisher keine weiteren Strukturen von Verbindungen bekannt, die eine  $CS_3$ -Gruppe enthalten.

Nadelförmige Kristalle der  $\alpha$ -Modifikation (Krebs & Gattow, 1963) entstehen, wenn die konzentrierte Lösung der Substanz in Petroläther auf Temperaturen unterhalb etwa  $0^\circ C$  abgekühlt wird. Die hier untersuchte  $\beta$ -Modifikation bildet sich dagegen, wenn die Lösung von  $C_3O_2S_3$  in Petroläther oberhalb etwa  $30^\circ$  unter Ausschluss von Feuchtigkeit langsam eindunstet. Die thermodynamischen Stabilitätsverhältnisse der beiden Modifikationen sind noch nicht geklärt.

### Experimentelles

Die aus Petroläther bei *ca.*  $35^\circ C$  gewonnenen und einige Male umkristallisierten Kristalle bilden kompakte monokline Prismen. Gitterkonstanten und Raumgruppe wurden aus Precession-Aufnahmen bestimmt; die genauen Abmessungen der Elementarzelle bei Zimmertemperatur wurden mit Hilfe des Einkristalldiffraktometers verfeinert. Die systematischen Auslöschungen ( $h0l$  nur mit  $h = 2n$  und  $0k0$  nur mit  $k = 2n$  vorhanden) ergaben die Raumgruppe  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^2$ ). Die ermittelten

\* Die Untersuchung wurde zum Teil unter Aufsicht der United States Atomic Energy Commission durchgeführt.

Kristalldaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für die  $\alpha$ -Modifikation mit angegeben. Für die Messungen wurden zwei ca.  $0,10 \times 0,15 \times 0,12$  mm grosse Kristalle verwendet, die wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit in Markröhrchen eingeschmolzen wurden. Die Intensitäten von 1007 unabhängigen Reflexen wurden in einem automatischen Diffraktometer (lochstreifen-gesteuertes Supper-Pace-Gerät, equi-inclination-Geometrie) unter Verwendung von Ru-gefilterter Rh- $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda(\text{Rh-}K\alpha_1) = 0,61325 \text{ \AA}$ ), mit einem Szintillationszähler gemessen. Es wurde die  $\omega$ -scan-messmethode benutzt, der Untergrund wurde stationär zu beiden Seiten des Reflexes gemessen. Die Diffraktometerdaten wurden in der üblichen Weise durch Lorentz- und Polarisationsfaktor Korrekturen zu Struktur-faktoren reduziert. Der lineare Absorptionskoeffizient beträgt für die verwendete Strahlung  $7,50 \text{ cm}^{-1}$ , eine Absorptionskorrektur war deshalb nicht notwen-

dig. Intensitäten, deren Netto-Zählrate unterhalb des 3-fachen des statistischen Fehlers lag, wurden als nicht beobachtet behandelt.

### Bestimmung der Phasen

Die Phasen der Struktur-faktoren wurden unter Anwendung der symbolischen Additions-methode (Karle & Hauptman, 1953; Karle & Karle, 1963) mit Hilfe der  $\Sigma_2$ -Beziehung direkt bestimmt. Zur Auswertung der einzelnen auftretenden  $E$ -Produkte diente ein eigenes Computerprogramm.

Die experimentell gefundene Verteilung der quasi-normalisierten Struktur-faktoren  $E_h$  ist in Tabelle 2 der theoretischen gegenübergestellt, die für einen zentrosymmetrischen Kristall mit gleichmässiger Atomverteilung in der Elementarzelle gilt. Die Übereinstimmung ist sehr gut.

Zu Beginn wurden 6 geeignete Struktur-faktoren mit grossem Zahlenwert ausgewählt, von denen drei zur Festlegung des Ursprungs der Elementarzelle als positiv vorgegeben wurden. Sie sind in Tabelle 3 zusammen mit den ihnen zugeordneten Symbolen angegeben. Durch sukzessive Auswertung von  $\Sigma_2$ -Summen konnten die Phasen von 126 Struktur-faktoren mit  $E \geq 1,5$ , ausgedrückt als Funktionen der Symbole  $a$  bis  $e$ , gewonnen werden. Da im Laufe des Verfahrens eine grosse Zahl von  $\Sigma_2$ -Produkten zeigte, dass die Phasen  $a$  und  $e$  identisch sind, war neben den drei als positiv gewählten Vorzeichen  $a, b$  und  $c$  eine vierte Phase bestimmt. Auf der Basis der beiden resultierenden Vorzeichenkombinationen ( $a: +, b: +, c: +, d: +, e: +$  und  $a: +, b: +, c: +, d: +, e: -$ ) wurde je eine dreidimensionale Foursiersynthese mit den 126 phasierten  $E$ -Werten als Koeffizienten (' $E$ -map') berechnet, wobei sich unmittelbar zeigte, dass die Kombination mit  $e = -$  die richtige war. Bei der späteren Verfeinerung der Struktur erwiesen sich die direkt bestimmten Vorzeichen ohne Ausnahme als richtig. Die Phasen des grössten Teils der restlichen 881 Struktur-faktoren konnten durch eine Struktur-faktorrechnung mit anschliessender Fourier-

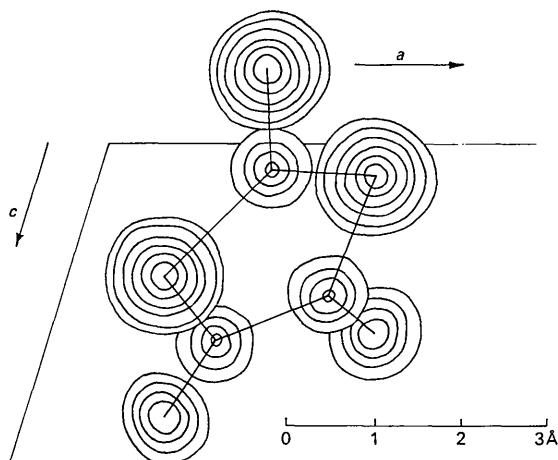


Fig. 1. Endgültige zusammengesetzte dreidimensionale Elektronendichtesynthese nach der Verfeinerung. Schichtlinien bei 3, 5, 7 und 9  $e \cdot \text{\AA}^{-3}$  für C und O, bei 3, 5, 10, 15, 20 und 25  $e \cdot \text{\AA}^{-3}$  für S.

Tabelle 1. Kristalldaten der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikationen von  $\text{C}_3\text{O}_2\text{S}_3$

	$\alpha\text{-C}_3\text{O}_2\text{S}_3$	$\beta\text{-C}_3\text{O}_2\text{S}_3$
$a$	$11,43 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$16,758 \pm 0,010 \text{ \AA}$
$b$	$5,23 \pm 0,01$	$5,688 \pm 0,005$
$c$	$10,68 \pm 0,02$	$6,313 \pm 0,006$
$\beta$	$114,4 \pm 0,3^\circ$	$107,1 \pm 0,1^\circ$
Raumgruppe	$P2_1/a$	$P2_1/a$
Volumen der Elementarzelle	$581,4 \text{ \AA}^3$	$575,2 \text{ \AA}^3$
Röntgendichte $D_x$	$1,874 \text{ g.cm}^{-3}$	$1,896 \text{ g.cm}^{-3}$
Pyknometrisch ermittelte Dichte $D_m$	$1,86 \text{ g.cm}^{-3}$	$1,89 \text{ g.cm}^{-3}$
Zahl der Moleküle in der Elementarzelle	4	4

Tabelle 2.  $\text{C}_3\text{O}_2\text{S}_3$ : Beobachtete und theoretische Verteilung der normalisierten Struktur-faktoren

	$ E  > 3$	$ E  > 2$	$ E  > 1$
Theoretisch für zentrosymmetrische Raumgruppen	0,3%	5,0%	32,0%
Experimentell	0,3%	5,4%	31,3%

synthese ermittelt werden. Die endgültige Fouriersynthese nach abschluss der Verfeinerung (siehe unten) ist in Fig. 1 abgebildet.

Tabelle 3. Startreflexe für die Anwendung des symbolischen Additionsverfahrens mit den zugeordneten Vorzeichensymbolen

Symbol	Phase	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>E</i>
<i>a</i>	+	8	5	$\bar{3}$	2,39
<i>b</i>	+	11	3	$\bar{1}$	2,71
<i>c</i>	+	12	5	$\bar{2}$	3,02
<i>d</i>		0	5	5	3,77
<i>e</i>		10	0	$\bar{4}$	2,02

### Verfeinerung

Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Minimalisiert wurde der Ausdruck  $\sum w(F_o - F_c)^2$ . Es wurden verschiedene modifizierte Versionen des Programms *ORNLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) verwendet. Die Verfeinerung, zunächst mit isotropen, schliesslich mit anisotropen Temperaturfaktoren, wurde als beendet angesehen, als sämtliche Parameterkorrekturen  $< 0,1\sigma$  waren. Eine abschliessende Differenzsynthese zeigte neben den Atompeaks keine weiteren signifikanten Maxima. Die für die Verfeinerungen verwendeten Gewichte basieren auf den statistischen Fehlern der Nettozählraten. Am Ende der Verfeinerung ergab sich ein *R*-Faktor von  $R_1 = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o| = 0,067$ , bezogen auf alle 1007 Reflexe, einschliesslich der 90 nicht beobachteten (vor der Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren: 0,081). Als Atomstreufaktoren für S, O und C wurden die von Cromer & Waber (1965) berechneten Werte verwendet. Im Falle des Schwefels wurde der Realteil

der anomalen Dispersions-Korrektur ( $Af' = 0,10$ ) berücksichtigt (Cromer, 1965). Die erhaltenen Lage- und Temperatur-Parameter der Atome sind mit ihren Standardabweichungen in Tabelle 4 angegeben. Die beobachteten Strukturformfaktoren sind in Tabelle 5 den berechneten gegenübergestellt.

### Beschreibung der Struktur und Diskussion

In Tabelle 6 sind sämtliche intramolekulare Atomabstände und Bindungswinkel mit Standardabweichungen zusammengefasst. Die Projektion der Struktur auf (010), die in Fig. 2 abgebildet ist, zeigt die Packung der Moleküle in der Elementarzelle.

### Packung der Moleküle

Die Struktur besteht aus einer Anordnung isolierter  $C_3O_2S_3$ -Moleküle, deren Packung vor allem durch S-S- und C-O van der Waals-Kontakte bestimmt wird. Die kürzesten intermolekulare S-O-, C-S- und O-O-Kontakte scheinen dagegen für die Packung kaum eine Rolle zu spielen, denn sie sind deutlich länger als für van der Waals-Kontakte zu erwarten ist. Tabelle 7 zeigt eine Zusammenstellung der beobachteten intermolekulare Atomabstände unterhalb 4,0 Å.

Interessant sind die beiden sehr kurzen intermolekulare C...O-Schwerpunktabstände von 2,90 (in Fig. 2 eingezeichnet) und 3,01 Å. Für einen 'normalen' C(*sp*<sup>2</sup>)...O-Abstand ist ein Wert von etwa 3,1 Å zu erwarten (Pauling, 1960). Wie der Vergleich mit Strukturuntersuchungen an einer Reihe ähnlicher Di- und Triketone zeigt, liegt hier offensichtlich eine spezifische starke intermolekulare Wechselwirkung vor, die für die Packung der Moleküle entscheidende Bedeutung

Tabelle 4. Atomkoordinaten in Bruchteilen der Elementarkantenlängen und Temperaturparameter\*

Die Standardabweichungen (in Klammern) sind in Einheiten der letzten Stelle angegeben.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>		
C(1)	0,1816 (3)	-0,1908 (9)	0,2998 (9)	2,94 (12) Å <sup>2</sup>		
C(2)	0,1149 (3)	-0,0940 (9)	0,3905 (8)	2,99 (12)		
C(3)	0,1154 (3)	0,1739 (9)	0,0528 (8)	2,90 (12)		
O(1)	0,2223 (3)	-0,3582 (9)	0,3750 (8)	5,40 (13)		
O(2)	0,0976 (3)	-0,1870 (9)	0,5416 (7)	5,14 (13)		
S(1)	0,1898 (1)	-0,0406 (3)	0,0625 (3)	3,62 (5)		
S(2)	0,0670 (1)	0,1645 (3)	0,2613 (3)	3,67 (5)		
S(3)	0,0927 (1)	0,3687 (3)	-0,1393 (3)	3,74 (5)		
	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
C(1)	0,00303 (20)	0,0187 (16)	0,0186 (14)	-0,0003 (5)	0,0007 (4)	0,0008 (13)
C(2)	0,00342 (22)	0,0218 (17)	0,0174 (14)	0,0008 (5)	0,0017 (4)	-0,0002 (13)
C(3)	0,00312 (21)	0,0190 (16)	0,0173 (13)	0,0001 (5)	0,0016 (4)	0,0001 (13)
O(1)	0,00545 (23)	0,0428 (20)	0,0322 (14)	-0,0001 (5)	0,0026 (4)	0,0042 (15)
O(2)	0,00563 (23)	0,0413 (18)	0,0326 (15)	-0,0011 (5)	0,0055 (5)	0,0060 (14)
S(1)	0,00400 (6)	0,0286 (5)	0,0224 (4)	0,0014 (1)	0,0036 (1)	0,0026 (4)
S(2)	0,00372 (6)	0,0296 (5)	0,0256 (5)	0,0005 (1)	0,0042 (1)	0,0020 (4)
S(3)	0,00390 (6)	0,0272 (5)	0,0254 (4)	-0,0001 (1)	0,0029 (1)	0,0037 (4)

\* Die  $\beta$ -Werte sind die Koeffizienten der folgenden Form des anisotropen Temperaturfaktors:

$$\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)].$$

Angegebene *B*-Werte: vor Beginn der Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren.

Tabelle 5. Beobachtete und berechnete Werte der Struktur Faktoren

H	K	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	H	K	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	H	K	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	H	K	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	H	K	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	H	K	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
0	0	1	33.9	35.5	18	0	-1	10.0	9.8	7	1	-6	21.9	20.8	18	1	-3	3.7	-2.8	7	2	-4	22.6	22.2	0	3	6	4.8	3.6
0	0	2	2.1	1.5	18	0	-2	2.2	1.7	7	1	-7	10.0	9.7	18	1	-4	9.7	-9.3	7	2	-6	7.6	5.6	1	3	0	20.3	-19.5
0	0	3	11.9	10.4	18	0	-3	3.6	4.2	8	1	0	10.0	10.5	18	1	-5	4.5	3.6	7	2	-7	1.9	-1.1	1	3	1	39.3	38.5
0	0	4	6.8	-6.8	18	0	-4	9.5	9.2	8	1	1	41.1	43.2	19	1	0	3.9	-4.8	8	2	0	8.4	-7.9	1	3	2	21.6	21.0
0	0	5	16.1	-16.4	18	0	-5	14.6	13.4	8	1	2	23.7	-22.8	19	1	-1	3.9	-5.2	8	2	1	21.3	-22.3	1	3	3	37.5	-37.7
0	0	6	17.9	-16.1	0	1	1	15.4	15.5	8	1	3	23.4	-24.0	19	1	-2	11.0	-11.2	8	2	2	24.1	-25.4	1	3	4	30.8	-29.4
0	0	7	2.6	2.1	0	1	2	13.9	12.9	8	1	4	10.1	-10.1	19	1	-3	11.2	-11.5	8	2	3	2.0	2.7	1	3	5	2.0	-3.5
0	0	8	9.1	-6.9	0	1	3	35.1	35.0	8	1	5	5.0	-3.9	19	1	-4	2.3	-2.5	8	2	4	3.4	2.4	1	3	-1	10.8	9.7
2	0	1	57.6	-58.6	0	1	5	32.7	-32.3	8	1	-1	24.9	22.3	0	2	0	19.7	-19.0	8	2	-1	30.2	-30.2	1	3	-2	9.6	8.5
2	0	2	6.1	-6.0	0	1	7	2.5	1.7	8	1	-2	5.3	-5.6	0	2	1	41.7	40.4	8	2	-2	38.3	-36.2	1	3	-3	10.4	9.6
2	0	3	23.2	-21.0	1	1	0	39.6	43.2	8	1	-3	15.2	16.2	0	2	2	30.3	30.4	8	2	-3	8.1	-7.7	1	3	-4	23.7	-24.8
2	0	4	30.0	-28.8	1	1	1	54.8	-56.0	8	1	-4	2.3	3.0	0	2	3	6.5	6.5	8	2	-4	11.1	11.3	1	3	-5	10.4	8.4
2	0	5	30.7	-32.9	1	1	2	42.3	-42.0	8	1	-5	12.3	-12.7	0	2	4	15.0	-13.9	8	2	-5	5.6	5.6	1	3	-6	19.5	19.2
2	0	6	16.0	-16.6	1	1	4	1.9	-2.6	8	1	-6	6.9	7.2	0	2	5	2.9	1.9	8	2	-7	8.7	8.7	2	3	-7	11.1	10.9
2	0	-1	40.7	39.2	1	1	5	11.4	-13.1	8	1	-7	19.8	19.7	0	2	6	3.4	-4.7	9	2	0	25.6	-26.2	2	3	-8	10.3	10.9
2	0	-2	73.4	-74.4	1	1	6	15.7	-15.5	9	1	0	24.7	-22.7	1	2	0	28.0	26.3	9	2	1	22.0	-20.0	2	3	-9	4.1	-5.8
2	0	-3	46.8	46.4	1	1	7	4.8	-6.1	9	1	1	15.5	17.2	1	2	1	32.8	-31.3	9	2	2	21.6	-22.8	2	3	-10	2.6	-1.1
2	0	-4	63.7	65.2	1	1	-1	32.2	32.0	9	1	2	35.0	34.4	1	2	2	9.1	-9.3	9	2	3	8.9	-8.4	2	3	-11	12.4	-12.3
2	0	-5	36.8	35.9	1	1	-2	53.9	53.6	9	1	3	11.2	11.3	1	2	3	8.9	-7.3	9	2	4	9.9	8.2	2	3	-12	13.2	13.9
2	0	-6	21.9	22.1	1	1	-3	47.7	48.9	9	1	4	9.5	9.6	1	2	4	7.1	-6.0	9	2	5	7.9	8.1	2	3	-13	28.4	28.4
2	0	-7	7.9	8.6	1	1	-4	47.2	47.0	9	1	5	7.2	8.3	1	2	5	7.6	-7.7	9	2	-1	20.5	-19.8	2	3	-14	11.7	11.5
4	0	0	73.8	-75.9	1	1	-5	14.0	14.5	9	1	-1	42.3	-42.4	1	2	6	12.0	14.3	9	2	-2	4.5	-5.5	2	3	-15	12.9	15.2
4	0	1	5.3	7.3	1	1	-6	10.7	-9.4	9	1	-2	19.2	-17.6	1	2	-1	74.4	76.3	9	2	-3	44.9	42.6	2	3	-16	2.3	0.9
4	0	2	20.8	22.9	1	1	-7	4.2	-4.9	9	1	-3	17.0	-16.3	1	2	-2	44.2	43.2	9	2	-4	22.9	21.2	3	3	-17	20.0	-20.0
4	0	3	75.3	76.3	2	1	0	24.1	-24.1	9	1	-4	21.2	-22.4	1	2	-3	21.4	-23.8	9	2	-5	5.4	-4.1	3	3	-18	36.0	33.8
4	0	4	16.3	16.9	2	1	1	98.6	-102.5	9	1	-5	2.6	-1.8	1	2	-4	16.3	-17.8	9	2	-6	7.2	-7.1	3	3	-19	19.5	17.7
4	0	5	4.5	-5.2	2	1	2	61.7	59.9	9	1	-6	2.6	2.1	1	2	-5	4.0	-3.7	9	2	-7	8.1	7.8	3	3	-20	2.1	0.8
4	0	-1	41.9	-40.9	2	1	3	21.5	21.9	9	1	-7	3.7	-2.5	1	2	-6	9.3	-9.7	10	2	0	10.0	9.9	3	3	-21	11.1	10.7
4	0	-2	54.9	-56.0	2	1	4	12.8	-12.8	10	1	0	19.6	19.4	2	2	0	35.0	-35.1	10	2	1	6.1	6.3	3	3	-22	5.1	4.1
4	0	-3	55.0	-56.0	2	1	5	9.1	-9.2	10	1	1	15.7	14.1	2	2	1	20.3	-17.3	10	2	2	13.2	12.9	3	3	-23	5.0	4.9
4	0	-4	6.0	-6.5	2	1	-1	17.6	-17.8	10	1	2	6.3	-5.6	2	2	2	20.5	-21.0	10	2	3	16.1	17.4	3	3	-24	64.7	-68.9
4	0	-5	16.2	16.4	2	1	-2	5.1	6.1	10	1	3	7.1	-5.9	2	2	3	26.5	-28.1	10	2	4	2.5	2.6	3	3	-25	27.2	-26.2
4	0	-6	2.6	-3.0	2	1	-3	5.1	4.1	10	1	-1	37.9	-36.4	2	2	4	5.5	-4.0	10	2	-1	22.5	24.2	3	3	-26	2.1	0.3
4	0	-7	20.3	-19.7	2	1	-4	12.1	12.0	10	1	-2	40.2	-38.2	2	2	5	3.5	2.7	10	2	-2	13.1	-12.0	3	3	-27	8.7	-9.4
6	0	0	69.8	-70.7	2	1	-5	24.3	22.8	10	1	-3	1.9	-1.0	2	2	-1	32.2	-31.7	10	2	-3	10.6	-12.2	3	3	-28	2.7	-2.5
6	0	1	33.1	-30.9	2	1	-6	3.8	3.4	10	1	-4	3.1	-4.9	2	2	-3	28.0	29.3	10	2	-4	4.7	-4.5	3	3	-29	7.5	7.4
6	0	2	13.4	13.0	2	1	-7	6.7	-8.4	10	1	-5	7.3	8.8	2	2	-4	8.8	-9.8	10	2	-5	6.4	-5.8	4	3	-30	32.1	-32.3
6	0	3	24.3	20.6	3	1	0	46.1	-44.4	10	1	-6	13.2	12.2	2	2	-5	7.3	7.9	10	2	-6	15.7	-18.0	4	3	-31	33.0	-33.0
6	0	4	3.4	-5.2	3	1	1	80.6	-82.9	11	1	0	9.6	9.9	2	2	-6	14.0	13.9	11	2	0	20.6	22.4	4	3	-32	20.6	-17.6
6	0	5	7.3	-8.3	3	1	2	29.0	-30.1	11	1	1	1.7	3.0	2	2	-7	5.9	7.4	11	2	1	6.2	-6.5	4	3	-33	6.4	-4.5
6	0	6	4.3	4.0	3	1	3	8.5	-8.6	11	1	2	2.3	3.7	3	2	0	24.9	25.4	11	2	2	22.4	-23.2	4	3	-34	6.7	8.4
6	0	-1	76.2	79.7	3	1	4	7.4	7.5	11	1	3	2.1	-2.7	3	2	1	30.5	-29.1	11	2	3	4.1	-2.2	4	3	-35	6.7	6.1
6	0	-2	43.7	41.0	3	1	5	14.6	14.5	11	1	-1	3.1	-2.6	3	2	2	20.8	20.1	11	2	4	11.5	12.3	4	3	-36	12.7	-12.7
6	0	-3	41.8	38.9	3	1	6	11.1	11.3	11	1	-2	29.2	27.2	3	2	3	17.4	-20.0	11	2	-1	2.8	-0.6	4	3	-37	8.4	-7.8
6	0	-4	21.0	20.6	3	1	-1	21.8	20.3	11	1	-3	45.4	45.7	3	2	4	45.4	-48.3	11	2	-2	3.8	1.4	4	3	-38	16.6	15.3
6	0	-5	12.9	15.0	3	1	-2	33.1	-35.0	11	1	-4	16.2	16.4	3	2	5	5.2	-3.5	11	2	-3	4.0	5.0	5	3	-39	30.0	29.4
6	0	-6	7.5	-6.6	3	1	-3	21.8	-22.1	11	1	-5	3.1	-2.4	3	2	6	10.1	9.5	11	2	-4	8.3	-8.2	5	3	-40	13.2	14.2
6	0	-7	16.7	-16.3	3	1	-4	8.3	-9.0	11	1	-6	6.5	-7.0	3	2	-1	3.8	-3.3	11	2	-5	17.9	-17.2	5	3	-41	27.3	25.3
8	0	0	53.9	-52.0	3	1	-5	7.8	-7.7	12	1	0	14.0	15.1	3	2	-2	24.3	23.4	11	2	-6	23.4	-23.1	5	3	-42	3.2	4.2
8	0	1	31.2	-30.9	3	1	-6	2.6	1.9	12	1	1	7.6	-6.3	3	2	-3	37.0	-36.3	12	2	0	8.4	-8.4	5	3	-43	16.6	13.2
8	0	2	8.1	-7.4	3	1	-7	2.1	-0.1	12	1	2	3.6	3.0	3	2	-4	35.8	-32.9	12	2	1	8.1	-8.6	5	3	-44	5.3	6.8
8	0	3	12.6	-13.2	4	1	0	88.5	-91.0	12	1	3	9.8	10.4	3	2	-5	18.9	18.5	12	2	2	3.5	-3.0	5	3	-45	20.9	22.4
8	0	4	5.8	-5.2	4	1	1	30.2	-27.9	12	1	4	10.1	11.2	3	2	-6	16.6	17.0	12	2	3	5.3	-5.7	5	3	-46	10.6	9.7
8	0	5	18.3	20.8	4	1	2	19.6	19.1	12	1	-1	12.5	-12.7	3	2	-7	6.1	5.3	12	2	4	2.6	-3.1	5	3	-47	36.1	36.5
8	0	-1	23.2	-21.3	4	1	3	5.8	-5.7	12	1	-2	30.8	-30.4	4	2	0	17.0	16.9	12	2	-1	13.0	14.4	5	3	-48		

Tabelle 5 (Fort.)

H	K	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	H	K	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	H	K	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	H	K	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	H	K	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	H	K	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	H	K	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
10	3	2	3.9	3.9	17	3	-1	8.5	-8.4	5	4	0	6.1	7.0	11	4	0	2.4	-0.7	3	5	0	9.0	-8.3	9	5	-4	6.6	-8.4					
10	3	3	9.1	8.7	17	3	-2	13.9	16.7	5	4	1	20.1	-21.1	11	4	1	6.3	6.4	3	5	2	2.9	1.5	10	5	0	15.4	-14.3					
10	3	4	2.4	-2.5	17	3	-3	11.1	12.7	5	4	2	6.1	-6.9	11	4	2	20.2	18.7	3	5	3	9.0	9.1	10	5	1	9.4	-10.4					
10	3	-1	24.2	-21.8	0	4	0	33.6	-35.2	5	4	3	13.9	11.8	11	4	3	9.6	8.7	3	5	4	3.6	-3.3	10	5	-1	3.9	1.9					
10	3	-2	19.8	-20.5	0	4	1	2.5	2.5	5	4	4	12.3	11.7	11	4	-1	5.5	6.7	3	5	-1	10.4	-10.1	10	5	-2	5.5	6.3					
10	3	-3	17.5	-18.5	0	4	2	17.3	17.5	5	4	-1	4.4	4.5	11	4	-2	5.8	5.9	3	5	-2	5.8	-5.1	10	5	-3	8.7	-9.1					
10	3	-4	9.7	-10.4	0	4	3	8.6	9.4	5	4	-2	30.6	-33.6	11	4	-3	6.9	-7.2	3	5	-3	13.5	-13.9	10	5	-4	7.4	-10.0					
11	3	0	10.2	11.3	0	4	4	9.7	10.0	5	4	-3	10.7	-10.5	11	4	-4	11.3	-11.7	3	5	-4	5.4	4.1	11	5	0	10.3	9.8					
11	3	1	4.5	6.3	1	4	0	20.9	22.2	5	4	-4	1.8	0.8	11	4	-5	3.5	-2.6	4	5	0	10.9	10.7	11	5	1	6.9	5.6					
11	3	2	5.5	4.8	1	4	1	40.1	41.9	5	4	-5	4.8	-5.3	12	4	0	8.7	-8.5	4	5	1	6.1	-5.6	11	5	-2	3.9	5.6					
11	3	-1	41.3	41.7	1	4	2	15.8	12.7	5	4	-6	12.6	-10.2	12	4	1	18.4	-18.2	4	5	2	12.3	-11.6	12	5	-1	14.9	13.7					
11	3	-2	19.8	-20.8	1	4	3	12.0	12.0	6	4	0	33.4	34.8	12	4	2	5.2	-5.2	4	5	3	7.9	-6.0	12	5	-2	21.0	19.6					
11	3	-5	10.9	10.1	1	4	4	2.5	4.3	6	4	1	18.5	18.6	12	4	-1	4.6	5.9	4	5	4	3.8	-1.9	0	6	0	16.8	17.7					
11	3	-6	3.2	-5.1	1	4	5	9.8	11.5	6	4	2	6.5	-6.5	12	4	-2	12.0	11.8	4	5	-1	11.0	-10.0	0	6	1	2.0	3.0					
12	3	0	3.8	3.1	1	4	-1	5.0	-4.4	6	4	3	14.7	-13.4	12	4	-3	8.2	9.2	4	5	-2	32.1	-33.0	0	6	2	8.4	-8.2					
12	3	1	7.1	6.7	1	4	-2	9.6	8.0	6	4	4	13.6	-11.0	12	4	-4	7.2	7.5	4	5	-3	5.7	-5.9	0	6	3	2.4	0.5					
12	3	2	11.2	12.7	1	4	-3	7.5	8.2	6	4	-1	5.0	5.4	12	4	-5	7.0	6.7	4	5	-4	2.6	5.0	1	6	0	6.9	7.4					
12	3	3	5.0	4.4	1	4	-4	2.3	-2.6	6	4	-2	4.0	-4.6	13	4	0	9.6	-9.3	5	5	0	5.0	-4.8	1	6	1	10.1	10.9					
12	3	-1	4.8	4.7	1	4	-5	11.7	-10.9	6	4	-4	2.9	-1.8	13	4	1	6.4	6.6	5	5	1	8.4	-6.5	1	6	2	14.5	14.2					
12	3	-2	2.3	-1.4	2	4	0	19.7	-20.0	7	4	0	8.6	8.7	13	4	-2	14.4	16.1	5	5	2	4.0	3.3	1	6	-1	4.6	-6.3					
12	3	-3	8.2	8.2	2	4	1	23.6	-20.8	7	4	1	6.3	-6.9	13	4	-3	17.3	18.3	5	5	3	10.9	10.2	1	6	-2	5.0	-5.5					
12	3	-4	5.2	5.5	2	4	2	20.9	-22.3	7	4	2	5.5	5.6	14	4	0	3.1	-2.3	5	5	-1	1.9	-2.2	1	6	-3	4.3	4.2					
12	3	-5	5.6	6.3	2	4	3	8.7	-8.4	7	4	-1	27.0	26.4	14	4	1	5.5	-4.8	5	5	-2	6.7	-5.5	2	6	0	4.7	4.9					
12	3	-6	2.3	-1.5	2	4	4	11.8	12.3	7	4	-2	8.7	10.6	14	4	-1	8.7	7.8	5	5	-3	5.2	5.5	2	6	1	4.5	-4.6					
13	3	0	5.0	-5.9	2	4	-1	12.3	-10.9	7	4	-3	14.4	-12.7	14	4	-2	8.1	8.7	5	5	-4	2.4	-2.5	2	6	2	5.4	-5.6					
13	3	1	2.2	-3.0	2	4	-2	30.9	29.9	7	4	-4	7.0	7.5	14	4	-3	5.1	-4.2	6	5	0	6.4	5.9	2	6	-1	7.2	6.7					
13	3	2	6.6	7.2	2	4	-3	21.3	19.7	7	4	-5	8.7	7.9	14	4	-4	12.1	-12.5	6	5	1	5.4	5.9	2	6	-2	4.1	-3.4					
13	3	-1	4.7	4.5	2	4	-4	2.8	-2.2	8	4	0	3.8	-3.5	15	4	-1	13.7	-14.0	6	5	2	12.5	12.3	2	6	-3	7.7	-7.3					
13	3	-2	5.1	-4.5	2	4	-5	4.8	-3.6	8	4	1	4.8	5.4	15	4	-2	9.0	-9.4	6	5	3	17.1	15.6	3	6	0	16.0	-15.4					
13	3	-3	12.5	-13.0	2	4	-6	2.7	-2.0	8	4	2	4.6	3.1	15	4	-3	4.9	4.4	6	5	-1	5.1	4.1	3	6	1	16.1	-15.5					
13	3	-4	6.1	-7.4	3	4	0	6.8	7.0	8	4	-1	15.0	-13.9	0	5	1	4.7	6.6	6	5	-2	15.6	-16.3	3	6	2	5.8	-5.9					
13	3	-5	19.3	21.2	3	4	1	30.0	-29.0	8	4	-2	33.9	-35.7	0	5	3	1.7	-1.1	6	5	-3	14.2	-13.7	3	6	-1	2.9	-3.4					
14	3	0	14.2	-12.5	3	4	2	12.3	-11.8	8	4	-3	12.6	-11.2	0	5	4	14.4	14.6	6	5	-4	7.0	8.1	3	6	-2	5.0	4.7					
14	3	1	10.3	-9.6	3	4	3	3.2	2.8	8	4	-4	13.0	11.8	0	5	5	21.3	21.0	7	5	0	13.1	-14.0	3	6	-3	8.4	8.0					
14	3	2	6.7	-6.8	3	4	4	5.6	-7.4	8	4	-5	7.8	6.9	1	5	0	18.5	18.7	7	5	1	10.9	-11.3	4	6	0	2.3	-2.9					
14	3	-1	4.3	-5.4	3	4	-1	9.9	-8.1	9	4	0	8.9	-9.3	1	5	1	2.6	2.4	7	5	2	2.5	3.4	4	6	1	10.8	-8.2					
14	3	-2	2.2	-1.0	3	4	-2	33.2	34.4	9	4	1	11.1	-12.5	1	5	2	3.0	-2.6	7	5	3	1.6	-2.9	4	6	-3	5.7	-6.3					
14	3	-3	10.6	11.2	3	4	-3	15.8	15.9	9	4	2	5.8	-5.3	1	5	3	7.3	-7.2	7	5	-1	8.6	9.5	5	6	0	2.8	-3.8					
14	3	-4	7.7	8.0	3	4	-4	6.4	4.8	9	4	-1	8.8	-10.1	1	5	-1	9.3	10.6	7	5	-2	3.4	3.9	5	6	1	3.2	-3.4					
14	3	-5	7.0	6.1	3	4	-5	17.8	17.4	9	4	-3	3.2	3.4	1	5	-2	2.3	-2.9	7	5	-3	6.2	5.6	5	6	-1	5.4	-4.2					
15	3	0	7.5	-8.6	4	4	1	13.6	13.3	9	4	-5	10.6	9.4	1	5	-4	12.4	-11.6	8	5	0	11.4	-10.7	5	6	-2	6.4	4.6					
15	3	1	7.9	6.3	4	4	2	3.7	-4.0	10	4	0	4.7	-4.4	2	5	0	30.9	31.5	8	5	1	19.8	-19.0	5	6	-3	3.7	-4.2					
15	3	-1	2.1	-0.9	4	4	3	15.1	-13.0	10	4	1	-3.4	2.2	2	5	1	22.8	24.0	8	5	-2	9.0	8.9	6	6	1	8.5	-9.0					
15	3	-2	2.6	-3.4	4	4	4	2.3	-2.7	10	4	2	4.6	4.2	2	5	2	17.4	-16.4	8	5	-3	5.1	5.3	6	6	-1	5.8	6.5					
15	3	-3	2.5	2.7	4	4	5	12.7	12.1	10	4	3	17.3	15.8	2	5	3	11.6	-15.0	8	5	-4	13.0	11.7	7	6	0	16.9	16.3					
16	3	-1	3.0	3.8	4	4	-1	7.9	9.6	10	4	-1	4.3	-5.0	2	5	4	3.7	-3.3	8	5	-5	14.3	14.5	7	6	-1	18.2	18.5					
16	3	-2	2.1	0.6	4	4	-2	3.3	4.0	10	4	-2	3.6	-3.2	2	5	-1	16.0	16.1	9	5	1	5.1	8.1	7	6	-2	7.6	8.1					
16	3	-3	4.4	-4.6	4	4	-3	20.9	-20.6	10	4	-3	4.5	-5.5	2	5	-2	14.2	13.1	9	5	-1	2.8	2.9	8	6	0	8.7	-8.2					
16	3	-4	2.2	-3.4	4	4	-4	20.1	-19.7	10	4	-4	13.5	12.9	2	5	-3	11.6	11.1	9	5	-2	11.4	12.1	8	6	-1	4.7	4.4					
17	3	0	13.4	-12.2	4	4	-6	4.6	-5.5	10	4	-5	4.8	4.1	2	5	-4	3.3	3.6	9	5	-3	2.1	-0.5										

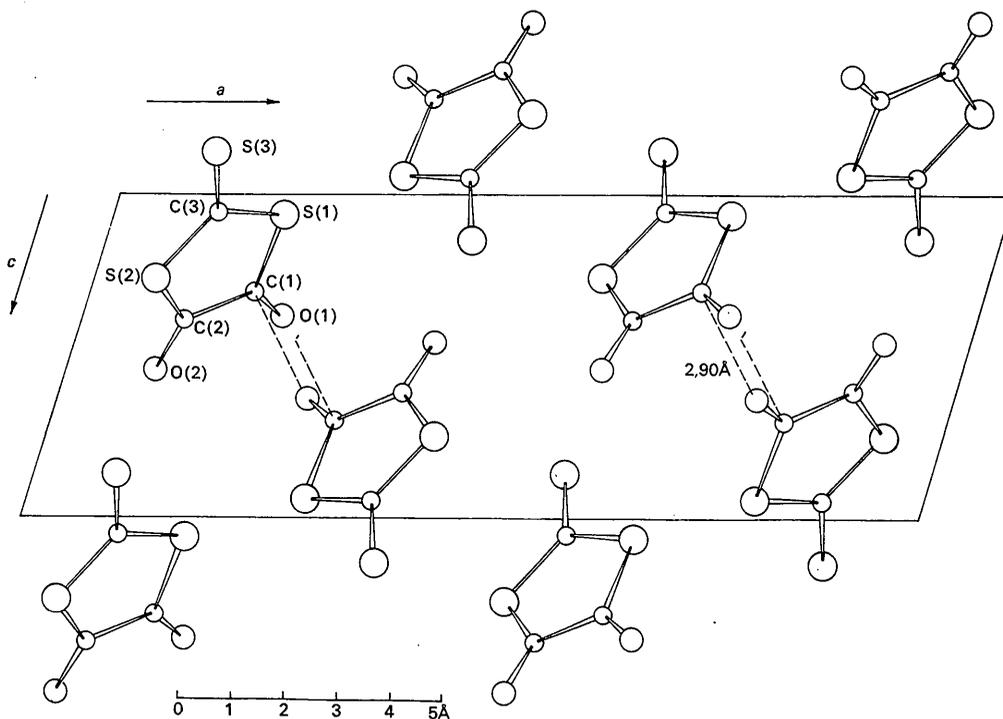
Fig. 2. Projektion der Struktur parallel zur *b*-Achse. Gestrichelt dargestellt sind die kürzesten intermolekularen C...O-Kontakte.

Tabelle 6. *Intramolekulare Atomabstände und Bindungswinkel*

Die Standardabweichungen sind in Einheiten der letzten Stelle angegeben.

	Unkorrigiert		Korrigiert*	
		Mittelwert		Mittelwert
C(1)-C(2)	1,503 (7) Å	1,192	1,508 (7) Å	1,195
C(1)-O(1)	1,186 (7)		1,189 (7)	
C(2)-O(2)	1,198 (7)		1,201 (7)	
C(1)-S(1)	1,764 (5)	1,761	1,772 (6)	1,769
C(2)-S(2)	1,757 (5)		1,765 (6)	
C(3)-S(1)	1,733 (5)	1,736	1,742 (6)	1,745
C(3)-S(2)	1,738 (5)		1,747 (6)	
C(3)-S(3)	1,603 (5)		1,608 (6)	
(b) Nicht gebundene intramolekulare Atomabstände				
O(1)-O(2)	2,777 (7) Å	2,919	2,785 (7) Å	2,930
S(1)-S(2)	2,948 (2)		2,965 (5)	
S(1)-S(3)	2,911 (2)		2,922 (4)	
S(2)-S(3)	2,927 (2)		2,938 (4)	
(c) Bindungswinkel (unkorrigiert)				
	Bindungswinkel		Mittelwert	
C(2)-C(1)-O(1)	123,1 (5)°	122,3°		
C(1)-C(2)-O(2)	121,5 (5)			
C(2)-C(1)-S(1)	113,4 (4)	114,1		
C(1)-C(2)-S(2)	114,8 (4)			
O(1)-C(1)-S(1)	123,4 (4)	123,6		
O(2)-C(2)-S(2)	123,7 (4)			
S(1)-C(3)-S(2)	116,3 (3)	121,9		
S(1)-C(3)-S(3)	121,4 (3)			
S(2)-C(3)-S(3)	122,3 (3)			
C(1)-S(1)-C(3)	97,9 (3)	97,6		
C(2)-S(2)-C(3)	97,2 (3)			

\* Standardabweichungen der korrigierten Bindungslängen unter der Annahme einer Unsicherheit von 30% in der Korrektur.

Tabelle 7. *Intermolekulare Atomabstände unter 4,0 Å*

Atom a	Atom b	Abstand
C(1) I	C(3) II	3,96 Å
C(1) I	O(1) XII	2,90
C(1) I	S(3) II	3,71
C(2) I	O(1) XII	3,01
C(2) I	S(3) VII	3,72
C(3) I	O(1) XII	3,84
C(3) I	O(1) III	3,51
C(3) I	O(2) IV	3,76
C(3) I	S(1) X	3,90
C(3) I	S(2) VII	3,66
O(1) I	O(1) XII	3,25
O(1) I	O(1) XIII	3,25
O(1) I	O(2) XIII	3,46
O(1) I	S(1) XIII	3,58
O(1) I	S(1) XI	3,64
O(1) I	S(2) XIII	3,60
O(1) I	S(2) II	3,68
O(1) I	S(3) II	3,68
O(2) I	O(2) IX	3,81
O(2) I	S(1) V	3,30
O(2) I	S(2) IX	3,35
O(2) I	S(3) VII	3,60
O(2) I	S(3) VI	3,25
O(2) I	S(3) V	3,76
S(1) I	S(1) X	3,70
S(1) I	S(1) XI	3,70
S(1) I	S(3) XI	3,57
S(1) I	S(3) II	3,79
S(2) I	S(2) VII	3,88
S(2) I	S(3) V	3,86
S(2) I	S(3) VII	3,97
S(2) I	S(3) VIII	3,69

Table 7 (cont.)

I	x,	y,	z
II	x,	-1+y,	z
III	x,	1+y,	z
IV	x,	y,	-1+z
V	x,	y,	1+z
VI	x,	-1+y,	1+z
VII	$\bar{x}$ ,	$\bar{y}$ ,	$\bar{z}$
VIII	$\bar{x}$ ,	1-y,	$\bar{z}$
IX	$\bar{x}$ ,	$\bar{y}$ ,	1-z
X	$\frac{1}{2}-x$ ,	$\frac{1}{2}+y$ ,	$\bar{z}$
XI	$\frac{1}{2}-x$ ,	$-\frac{1}{2}+y$ ,	$\bar{z}$
XII	$\frac{1}{2}-x$ ,	$\frac{1}{2}+y$ ,	1-z
XIII	$\frac{1}{2}-x$ ,	$-\frac{1}{2}+y$ ,	1-z

hat (Bolton, 1964). In Tabelle 8 sind die bisher gefundenen Beispiele dieser Wechselwirkung zusammengestellt. Es wird besonders deutlich, dass die sterischen Verhältnisse innerhalb der C=O...C-Brücke nur innerhalb enger Grenzen variieren. Der C=O...C-Winkel liegt in allen Beispielen etwa zwischen 150 und 165°. Im vorliegenden Fall beträgt er 159,9°; der entsprechende O=C...O-Winkel wird bei 96,1° beobachtet, die Brückenbindung liegt also praktisch in Richtung des  $p\pi$ -Orbitals des C. Nach Bolton (1964) tritt diese Art der intermolekularen Wechselwirkung immer dann als packungsbestimmender Faktor auf, wenn in Carbonylverbindungen keine Möglichkeiten für andere stärkere intermolekulare Kontakte (z. B. H-Brücken)

bestehen. In der Tat besitzen die in Tabelle 8 zusammengefassten Substanzen keine oder zu wenig Protonen, die für H-Brücken in Frage kommen. Die beobachtete Wechselwirkung besteht offenbar in einer elektrostatischen Anziehung zwischen der induzierten positiven Ladung des Carbonyl-C-Atoms des einen Moleküls und der partiellen negativen Ladung des O-Atoms im  $C^{\delta+}=O^{\delta-}$ -Dipol des benachbarten Moleküls. Da die Positivierung der Carbonyl-C-Atome in den cyclischen Di- und Triketonen der Tabelle 8 relativ stark ist, tritt hier der beobachtete Effekt besonders in Erscheinung. Im Fall des  $C_3O_2S_3$  erhielten wir aus einer HMO-Rechnung partielle Ladungen von +0,33 am C und -0,48 am O-Atom der Carbonylgruppe (vgl. unten).

### Dimensionen des Moleküls und Bindungsverhältnisse

Das  $C_3O_2S_3$ -Molekül ist im wesentlichen planar. Die Abweichung eines Teils der Atome von der 'besten' Ebene durch alle Atome des Moleküls ist jedoch deutlich. Die Least-squares-Ebenen durch das Gesamtmolekül sowie durch die unmittelbaren Umgebungen der drei  $sp^2$ -hybridisierten C-Atome sind in Tabelle 9 angegeben. Die Verzerrung des Moleküls gegenüber der idealen ebenen  $mm2$ -Symmetrie besteht im wesentlichen in einer leichten Knickung um die Achse durch S(1) und S(2) (vgl. Fig. 3). Wie Tabelle 9 zeigt, sind die unmittelbaren Umgebungen der C-Atome entsprechend der idealen  $sp^2$ -Geometrie innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmung jedoch absolut eben.

Die jeweils zwei unabhängig ermittelten und im freien Molekül äquivalenten C-O- und C-S(2x)-Bindungslängen differieren untereinander in keinem Fall

um mehr als  $1,2\sigma_d$  [ $\sigma_d^2 = \sigma^2$  (Messung 1) +  $\sigma^2$  (Messung 2)], sind also nicht signifikant verschieden. Wahrscheinlich signifikante Unterschiede bestehen dagegen bei den Bindungswinkeln, die gegen verzerrende Kristallfeldeinflüsse empfindlicher sind. Die Einzelwerte der Paare äquivalenter C-C-O-, C-C-S- und S-C-S-Bindungswinkel differieren um jeweils *ca.*  $2,3\sigma_d$ .

Die beobachteten Bindungslängen zeigen, dass neben der Elektronenstruktur (I) auch mit Anteilen der Grenzstrukturen (II) bis (VI) am wahren Bindungszustand des Moleküls zu rechnen ist, dass diese Anteile jedoch nur relativ klein sind. Dass eine deutliche Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen vorliegt, geht auch aus

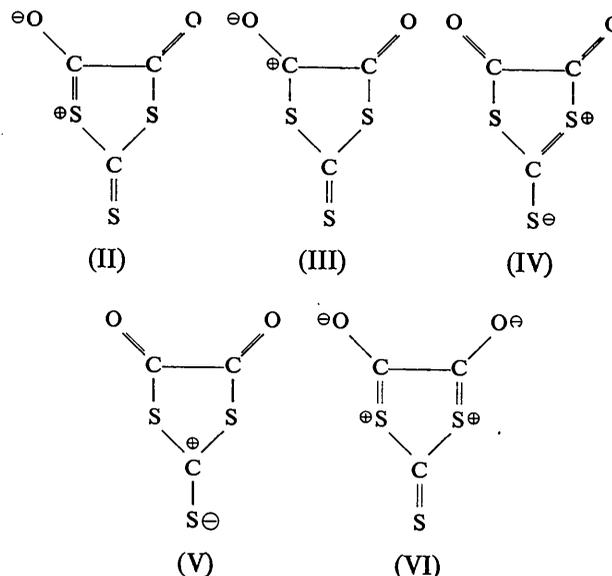


Tabelle 8. Kurze intermolekulare C( $sp^2$ )...O(Carbonyl)-Kontakte in cyclischen Di- und Triketonen

	$d(C \dots O)$	$\angle C=O \dots C$	Literatur
Parabansäure	2,77 Å	157,4°	Davies & Blum (1955)
Wasserfreie Barbitursäure	2,90	162,5	Bolton (1963)
Wasserfreies Alloxan	2,79 (2x)	154,7	Bolton (1964)
Tetrachloro- <i>p</i> -benzochinon	2,85	161,0	Chu, Jeffrey & Sakurai (1962)
Triketoindan	2,83 (2x)	150,7	Bolton (1965)
4,5-Dioxo-2-thioxo-1,3-dithiolan	2,90	159,9	Diese Arbeit

Tabelle 9. Gleichungen der 'besten' Molekülebene sowie der Ebenen durch die Umgebungen der drei C( $sp^2$ )-Atome; Abstände der Atome von diesen Ebenen in Å

Least-squares-Ebenen $Px + Qy + Rz = S$								
Ebene		P	Q	R	S			
A	Gesamtmolekül	8,974	3,370	2,639	1,752			
B	C(1)-S(1)-O(1)-C(2)	8,708	3,132	2,979	1,875			
C	C(2)-S(2)-O(2)-C(1)	8,868	3,461	2,587	1,709			
D	C(3)-S(1)-S(2)-S(3)	9,504	3,415	2,351	1,813			
Abweichungen								
Ebene	C(1)	C(2)	C(3)	O(1)	O(2)	S(1)	S(2)	S(3)
A	-0,025	0,007	-0,008	-0,025	0,078	0,021	-0,092	0,046
B	-0,017	0,005		0,007		0,004		
C	-0,002	0,005			-0,002		-0,001	
D			-0,001			0,000	0,000	0,000

der relativ langwelligen Lage der Banden der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge sowohl der Thiocarbonylbindung (540, 522 nm in  $\text{CCl}_4$ ) als auch der Carbonylbindungen (417 nm in  $\text{CCl}_4$ ) hervor (Krebs, 1965; Müller, Krebs & Ahlrichs, 1966).

Die cyclischen C-S-Bindungsabstände sind etwas kürzer als der für eine  $\text{C}(sp^2)$ -S-Einfachbindung zu erwartende Wert von 1,77–1,78 Å (Pauling 1960; Brown 1959; Krebs, 1965). Die gegenüber den Bindungen C(1)–S(1) und C(2)–S(2) signifikant kürzeren Bindungslängen C(3)–S(1) und C(3)–S(2) deuten auf eine stärkere Beteiligung der Grenzstrukturen (IV) gegenüber (II) und (VI) an den Bindungsverhältnissen hin. Die exocyclische C-S-Bindungslänge entspricht praktisch dem Wert, der für eine  $\text{C}(sp^2)$ -S-Doppelbindung (1,60–1,61 Å; Pauling, 1960) angenommen wird. Sie ist damit noch etwas kürzer als entsprechende Bindungen in Substanzen mit ähnlichen Bindungsverhältnissen: z. B. 1,627 Å im 4-Methyltrithion (Jeffrey & Shiono, 1959), 1,64 Å im Rhodanin (Van der Helm, Lessor & Merritt, 1962) und 1,653 Å im Xanthanhydrid (Hordvik, 1963).

Die Carbonyl-Bindungsabstände sind ebenso wie die Thiocarbonylbindung relativ kurz und entsprechen damit den für C=O-Bindungen mit benachbarten stark elektronegativen Gruppen bzw. in elektronenanziehenden Ringsystemen mit konjugierten  $\pi$ -Bindungen zu erwartenden Werten (vgl. z. B. Sutton, 1958, 1965; sowie

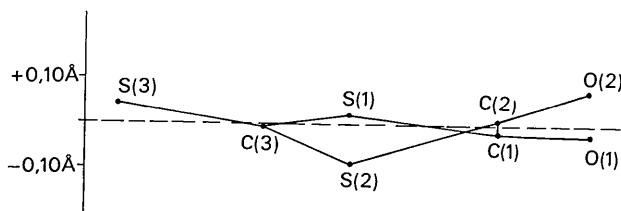


Fig. 3. Abweichungen von der Molekülebene. Die Ordinate ist 5-fach überhöht.

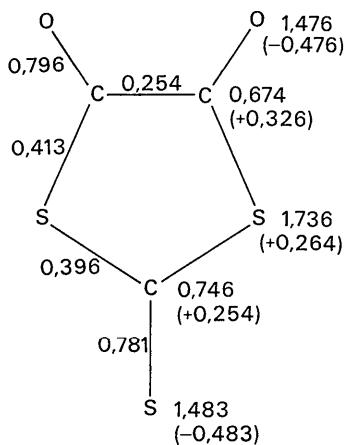


Fig. 4. HMO-Werte der  $\pi$ -Ladungsdichten,  $\pi$ -Bindungsordnungen und Nettoladungen im  $\text{C}_3\text{O}_2\text{S}_3$ -Molekül (Müller, Krebs & Ahlrichs, 1966).

die Verbindungen in Tabelle 7). Die Bande der CO-Valenzschwingung wird im IR-Spektrum bei  $1722 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Eine grobe Abschätzung des Bindungsgrades nach Siebert (1953) ergibt unter Verwendung des Zweimassenmodells zur Berechnung von  $f_{\text{CO}}$  und ohne Berücksichtigung der  $\sigma$ -Hybridisierung einen Wert von  $N_{\text{CO}} = 1,9$ .

Die Länge der C=O-Doppelbindung in substituierten Carboxylgruppen ist mit 1,185 Å anzunehmen (Hahn, 1957). Sie kann auch im vorliegenden Fall als verbindlicher Wert zugrunde gelegt werden. Damit lässt sich nach Hahn (1957) ebenfalls ein CO-Bindungsgrad von 1,8–1,9 abschätzen. Für die Bindungslänge einer  $\sigma$ -C( $sp^2$ )-C( $sp^2$ )-Einfachbindung werden unterschiedliche Werte angenommen: 1,47 Å (Lide, 1962; Brown, 1959), 1,515 Å (Bastiansen & Traetteberg, 1962), 1,517 Å (Coulson & Skancke, 1962) und 1,52 Å (Sundaralingam & Jeffrey, 1962). Auf Grund aller neueren Untersuchungen scheinen die Werte um 1,517 Å realistischer zu sein und die wirkliche von  $\pi$ -Bindungseffekten freie  $\sigma$ -Bindungslänge darzustellen. (vgl. auch Robertson, 1965). Damit ergibt sich aus der beobachteten Bindungslänge ein  $\pi$ -Bindungsgrad von etwa 0,1–0,2.

Die Dimensionen des Oxalat-Restes sind im Ringsystem des  $\text{C}_3\text{O}_2\text{S}_3$  gegenüber der Oxalsäure und ihren kovalent gebundenen Derivaten, abgesehen von einer durch Bindungsausgleich deutlichen Verkürzung der in diesen Verbindungen abnorm langen C-C-Bindung, nicht wesentlich verändert [(vgl. z. B. die Moleküldimensionen der Oxalsäure ihres Dihydrats und des Dimethylesters, bei Sutton (1958, 1965)]. Neben den Bindungslängen bleiben auch die Bindungswinkel beim Einbau des Restes in das Ringsystem weitgehend konstant. Interessant ist ein qualitativer Vergleich der ermittelten Moleküldimensionen mit den von uns aus einer Hückel-MO-Rechnung erhaltenen Bindungsdaten (Müller, Krebs & Ahlrichs, 1966) des vorliegenden  $10\pi$ -Elektronensystems. In Fig. 4 sind die Resultate der Rechnung wiedergegeben, die Elektronendichte am Atom  $\mu$ :  $q_\mu = \sum_i n_i c_{i\mu}^2$ , die  $\pi$ -Bindungsordnung zwischen

den Atomen  $\mu$  und  $\nu$ :  $p_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_{i\mu} c_{i\nu}$  sowie in Klammern die Nettoladungen an den Atomen:  $Q_C = Q_O = Q_{\text{S(exocycl.)}} = 1 - q$ ;  $Q_{\text{S(cycl.)}} = 2 - q$ . Die qualitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Struktur-

bestimmung ist sehr gut. Die berechneten  $\pi$ -Bindungsordnungen der exocyclischen Bindungen von etwa 1,8 entsprechen den aus den Strukturdaten abgeleiteten Werten. Der durch die Näherungen der Hückel-Methode entstehende Fehler der berechneten Größen lässt sich aus den  $p$ -Werten für die cyclischen C-S-Bindungen etwa abschätzen; während die MO- $\pi$ -Bindungsordnungen für C(1)–S(1) und C(2)–S(2) geringfügig grösser berechnet wurden als C(3)–S(1) und C(3)–S(2) sind ihre Bindungslängen nicht entsprechend etwas kürzer, sondern geringfügig länger. Wichtig ist das Ergebnis, dass die für die sehr kurze exocyclische C-S-

Bindung ein MO- $\pi$ -Bindungsgrad von etwa 0,8 berechnet wird. Das legt es nahe, auch den als normalen C( $sp^2$ )-S-Doppelbindungsabstand (1,60-1,61 Å; Pauling 1960) angenommenen Wert zu revidieren und ihn etwa 0,01-0,02 Å kleiner anzunehmen.

### Die thermischen Schwingungen

Die Analyse der thermischen Schwingungen ergibt folgendes Bild: Die Wurzeln aus den mittleren quadratischen Schwingungsamplituden der einzelnen Atome entlang den Hauptachsen der Schwingungsellipsoide liegen zwischen 0,173 und 0,220 Å für die C-Atome, zwischen 0,214 und 0,282 Å für die O-Atome, sowie zwischen 0,195 und 0,239 Å für die S-Atome. Die Ellipsoide haben die zu erwartenden Orientierungen: Die längsten Hauptachsen liegen für die exocyclischen Atome praktisch in der Molekülebene senkrecht zur zugehörigen Bindung, die cyclischen C- und S-Atome schwingen bevorzugt senkrecht zur Molekülebene. Die kürzesten Hauptachsen entsprechen für die exocyclischen Atome etwa den Bindungsrichtungen.

Obwohl das Modell eines als starrer Oszillator angenommenen Moleküls im vorliegenden Fall sicherlich nur eine schlechte Näherung darstellt, wurde auf der Basis dieses Modells eine Analyse der Molekülschwingungen durchgeführt (Cruickshank, 1956a). Im Falle des vorliegenden planaren Moleküls vereinfacht sich die Bestimmungsgleichung 12. Ordnung zu 3 Gleichungen 4. Ordnung. Die erhaltenen Rotations- und Translationstensoren des Moleküls sind in Tabelle 10 angegeben. Sie sind auf folgende Achsen bezogen:  $+a$  in der besten Molekülebene in Richtung C(2)-C(1),  $+b$  in der Molekülebene in Richtung S(3)-C(3),  $c$  als Normale. Die Rotationsschwingung mit der grössten Amplitude ( $6,5^\circ$ ) erfolgt um die  $b$ -Achse des Moleküls, also um die Achse des kleinsten Trägheitsmoments. Die aus den  $\omega$ - und  $T$ -Tensoren erhaltenen korrigierten Bindungslängen (Cruickshank, 1956b) sind in Tabelle 6 zusätzlich angegeben.

Tabelle 10. Elemente  $\tau_{ij}$  (Å<sup>2</sup>) und  $\omega_{ij}$  (rad<sup>2</sup>) der Translations- und Rotations-Schwingungstensoren

Definition der Achsen: siehe Text

$$\tau = \begin{pmatrix} 0,0502 & 0,0027 & -0,0035 \\ & 0,0404 & -0,0025 \\ & & 0,0219 \end{pmatrix}$$

$$\omega = \begin{pmatrix} 0,0030 & 0,0003 & -0,0004 \\ & 0,0127 & 0,0010 \\ & & 0,0027 \end{pmatrix}$$

Die Rechnungen für die vorliegenden Strukturbestimmungen wurden zum Teil am IBM 7094- und am CDC 6600-Computer des Brookhaven National Laboratory, zum Teil am IBM 7040-Rechner in Göttingen und an der IBM 7090-Anlage des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt ausgeführt. Dabei wurden zum Teil eigene Programme (Anwendung der symbolischen Additionsmethode), z. T. Programme des Brookhaven

National Laboratory-Programmsystems, sowie Programme des im Deutschen Rechenzentrum verfügbaren Systems X-ray 63 (*Crystal Structure Calculations System, X-ray-63*, 1964) verwendet. Wir danken den Herren Dr W. C. Hamilton und Dr S. J. La Placa für wertvolle Diskussionen und für ihre Hilfe. B.K. dankt weiterhin Herrn Prof. Dr O. Glemser für grosszügige Unterstützung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Sachmitteln gedankt.

### Literatur

- BASTIANSEN, O. & TRÄTTEBERG, M. (1962). *Tetrahedron*, **17**, 147.
- BOLTON, W. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 166.
- BOLTON, W. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 147.
- BOLTON, W. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 5.
- BROWN, M. G. (1959). *Trans. Faraday Soc.* **55**, 694.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS, A Crystallographic Least-Squares Refinement Program*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CHU, S. C., JEFFREY, G. A. & SAKURAI, T. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 661.
- COULSON, C. A. & SKANCKE, P. N. (1962). *J. Chem. Soc.* p. 2775.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1956a). *Acta Cryst.* **9**, 754.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1956b). *Acta Cryst.* **9**, 757.
- Crystal Structure Calculations System, X-ray 63* (1964). Computer Science Center, Univ. of Maryland; and Research Computer Laboratory, Univ. of Washington.
- DAVIES, D. R. & BLUM, J. J. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 129.
- HAHN, T. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 438.
- HORDVIK, A. (1963). *Acta Chem. Scand.* **17**, 2575.
- JEFFREY, G. A. & SHIONO, R. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 447.
- KARLE, I. L. & KARLE, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 969.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1953). ACA Monograph No. 3. Pittsburgh: Polycrystal Book Service.
- KREBS, B. & GATTOW, G. (1963). *Angew. Chem.* **75**, 978. *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2**, 618.
- KREBS, B. (1965). Dissertation, Göttingen.
- KREBS, B. & GATTOW, G. (1965). *Z. anorg. allg. Chem.* **340**, 294.
- LIDE, D. R. (1962). *Tetrahedron* **17**, 125.
- MCKECHNIE, J. S., MIESEL, S. L. & PAUL, I. C. (1967). *Chem. Comm.* p. 152.
- MÜLLER, A., KREBS, B. & AHLRICHS, R. (1966). *Z. Naturf.* **21b**, 389.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- ROBERTSON, J. H. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 410.
- SIEBERT, H. (1953). *Z. anorg. allg. Chem.* **273**, 170.
- SUNDARALINGAM, M. & JEFFREY, G. A. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1035.
- SUTTON, L. E. (1958). *Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Special Publication No. 11. London: The Chemical Society.
- SUTTON, L. E. (1965). *Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Supplement*. Special Publication No. 18. London: The Chemical Society.
- VAN DER HELM, D., LESSOR, A. E. & MERRITT, L. L. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1227.