

Fig. 4. System der H-Bückenbindungen einer NH_3 -Gruppe in $[\text{Cr}(\text{NH}_3)]\text{MnF}_6$

Literatur

- BALLHAUSEN, C. J. (1962). *Introduction to Ligand Field Theory*. New York: McGraw-Hill.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JAHN, H. A. & TELLER, E. (1937). *Proc. Roy. Soc. A* **161**, 220.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 KNOX, K. (1963). *Acta Cryst.* **16**, A45.
 KNOX, K. & MITCHELL, D. W. (1961). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **21**, 253.
 LIEHR, A. C. (1961). *Progr. Inorg. Chem.* **3**, 281.
 PAULING, L. (1933). *Z. Kristallogr.* **85**, 380.
 PEACOCK, R. D. (1957). *J. Chem. Soc.* p. 4684.
 ROGERS, M. T. & HELMHOLZ, L. (1940). *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 1533.
 SCHNEIDER, S. & HOPPE, R. (1970). *Z. anorg. allg. Chem.* **376**, 268.
 TROUGHTON, P. G. H. (1971). *Siemens Review*. Im Druck.
 WATANABE, T., ATOJI, M. & OKAZAKI, C. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 405.
 WIEGHARDT, K. & SIEBERT, H. (1971a). *Z. anorg. allg. Chem.* **381**, 12.
 WIEGHARDT, K. & SIEBERT, H. (1971b). *J. Mol. Struct.* **7**, 305.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 534

Beiträge zur Chemie des Schwefels. CIX.* Kristall- und Molekülstruktur von 1,2,3,4,-Tetrathiadekalin

VON F. FEHÉR, A. KLAEREN UND K.-H. LINKE

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Köln, Deutschland (BRD)

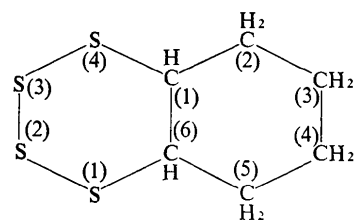
(Eingegangen am 15. März 1971)

The structure of 1,2,3,4-tetrathiadekalin has been determined from three-dimensional single-crystal X-ray data. The compound crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$, with 2 molecules in the unit cell of dimensions $a = 9.287$, $b = 8.606$, $c = 6.309$ Å, $\alpha = 107.7$, $\beta = 102.4$ and $\gamma = 98.6^\circ$. The structure was solved by Harker-Kasper inequalities and refined by Fourier and least-squares methods. The final R value (without hydrogen atoms) was 0.129 for the 962 observed reflexions. The molecule exists in a chair-chair conformation. The sulphur atoms bound to C(1) and C(6) are *trans*-equatorial with respect to the cyclohexane ring. The small dihedral angles at the S-S bonds are noteworthy.

Einleitung

Im Rahmen der Arbeiten von Fehér und seinen Mitarbeitern auf dem Gebiet der Sulfane und Chlorsulfane sind in den letzten Jahren die Untersuchungen über die Reaktionsmöglichkeiten dieser kettenförmigen Schwefelverbindungen erweitert worden. Durch Umsetzung von Chlorsulfanen mit organischen Verbindungen, die acide Wasserstoffatome aufweisen, ist es gelungen, eine neue Klasse heterocyclischer Schwefelringe verschiedener Größe zu synthetisieren. Ein Beispiel für eine solche Reaktion bildet die Umsetzung von *trans*-Cyclohexan-1,2-dithiol und Dichlordisulfan, die bei Anwendung

des Verdünnungsprinzips in ätherischer Lösung zu dem im hiesigen Institut (Fehér & Degen, 1967) dargestellten 1,2,3,4-Tetrathiadekalin führte.



1,2,3,4-Tetrathiadekalin (I)

Durch eine dreidimensionale röntgenographische Feinstrukturanalyse (Fehér, Klaeren & Linke, 1970) sollten eindeutige Aussagen über die Konformation

* 108. Mitteilung: Fehér F., Görler, G. P., Lutz H. D. *Z. anorg. allg. Chem.* (1971) **382**, 135.

des Moleküls und über die Bindungsverhältnisse der Schwefelatome gewonnen werden.

Experimentelles

Sehr gut ausgebildete Kristalle von (I) wurden durch Auflösen der Substanz in etwa 30°C warmem Diäthyläther und anschliessendes langsames Abkühlen auf Zimmertemperatur erhalten. Innerhalb von 24 Stunden kristallisiert die Substanz dabei in Form fast weisser, durchscheinender, rauten- oder nadelförmiger Kristalle geeigneter Grösse aus. Zur Bestimmung der Geometrie der Elementarzelle dienten Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen (Cu K α -Strahlung), die mit Al-Pulver geeicht wurden.

Die Intensitätsdaten von 962 unabhängigen Reflexen der $hk0$ -, $hk1$ -, $hk2$ -, $0kl$ -, $1kl$ -, ... $4kl$ -Ebenen wurden aus integrierten Präzessionsaufnahmen (Mo K α -Strahlung) photometrisch gemessen und mit Hilfe der Tabellen von Grenville-Wells & Abrahams (1952) für den Polarisations- und Lorentzfaktor graphisch korrigiert. Der benutzte Kristall hatte die Abmessungen $0,19 \times 0,24 \times 0,10$ mm. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet (linearer Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo K}\alpha} = 9,2 \text{ cm}^{-1}$).

Gitterkonstanten

(I) kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit den Parametern

$$\begin{aligned} a &= 9,287 \pm 0,004 \text{ \AA} & \alpha &= 107,7 \pm 0,1^\circ \\ b &= 8,606 \pm 0,005 & \beta &= 102,4 \pm 0,1 \\ c &= 6,309 \pm 0,002 & \gamma &= 98,6 \pm 0,3 \\ V &= 456,8 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Berechnete Dichte: $d_c = 1,528 \text{ g.cm}^{-3}$ entsprechend 2 Molekülen in der Elementarzelle.

Experimentelle Dichte: $d_o = 1,5_5 \text{ g.cm}^{-3}$ (pyknometrisch). Die Tests von Wilson (1949) sowie von Ho-

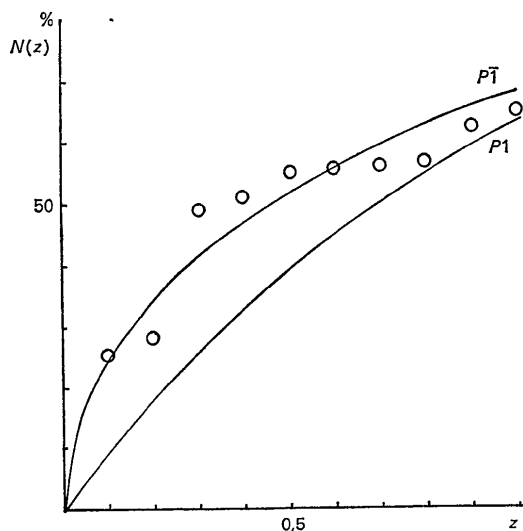


Fig. 1. $N(z)$ -Test für die $hk0$ -Reflexe.

wells, Phillips & Rogers (1950) (vgl. Fig. 1) führen ebenso wie der Habitus der Kristalle zur Raumgruppe $P\bar{1}$.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Struktur von (I) wurde auf direktem Wege gelöst. Für 43 Reflexe der $hk0$ -Projektion und für 30 Reflexe der $0kl$ -Projektion konnten die Vorzeichen mit Hilfe der Harker-Kasper-Ungleichungen bestimmt werden. Über eine Reihe von sukzessiven Fourierprojektionen gelang es, die Koordinaten aller Schwefel- und Kohlenstoffatome festzulegen. Die so gewonnenen Ausgangsparameter wurden dann nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, wobei zunächst die Schwefel- und die Kohlenstoffatome mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren berücksichtigt wurden. Nach wenigen Zyklen sank der R -Wert ($R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$) von 0,29 auf 0,17. Nun wurden für die Schwefelatome anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt. Nach vier weiteren Zyklen ergab sich ein R -Wert von 0,129, wobei die nicht beobachteten Reflexe unberücksichtigt blieben. Werden die 531 nicht beobachteten Reflexe mit $\frac{1}{2}F_{\text{min}}$ in die Verfeinerung eingeschlossen so ergibt sich R zu 0,204. Im letzten Zyklus der Verfeinerung betrug die mittlere Verschiebung aller Parameter weniger als die halbe Standardabweichung. Die Rechnungen wurden mit einem eigenen 'full-matrix-program' durchgeführt, das die Funktion $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimiert. Der Gewichtungsfaktor wurde nach dem von Cruickshank (1961) vorgeschlagenen Ausdruck $w = 1/(a + |F_o| + c|F_o|^2)$ berechnet. Die Atomformfaktoren sind den *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) entnommen. Die Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. Die Tabellen 1 und 2 geben die Atomkoordinaten und deren Standardabweichung sowie die Temperaturfaktoren an. Die berechneten und beobachteten Strukturformfaktoren sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) mit Standardabweichungen und isotrope Temperaturfaktoren

	x/a	y/b	z/c	B (\AA^2)
S(1)	1177 (5)	3971 (5)	1537 (8)	—
S(2)	1809 (5)	1723 (5)	843 (8)	—
S(3)	1405 (5)	1092 (6)	3597 (9)	—
S(4)	3103 (5)	2882 (6)	6244 (8)	—
C(1)	2508 (17)	4789 (20)	6330 (30)	1,78
C(2)	3603 (20)	6133 (23)	8456 (34)	2,55
C(3)	3322 (21)	7859 (25)	8884 (34)	2,70
C(4)	3373 (24)	8366 (28)	6714 (40)	3,62
C(5)	2313 (20)	7074 (23)	4564 (34)	2,65
C(6)	2588 (17)	5280 (20)	4203 (29)	1,79

Diskussion

Wie unsere Untersuchungen zeigen, liegt (I) in einer Sessel-Sessel-Konformation vor, wobei der Cyclohexanring an C(1) und C(6) in trans-diaquatorialer

Tabelle 4. Bindungslängen und Bindungswinkel

(a) Bindungslängen			
S(1)–S(2)	2,053 (7) Å	C(1)–C(2)	1,51 (30) Å
S(2)–S(3)	2,060 (8)	C(2)–C(3)	1,50 (32)
S(3)–S(4)	2,058 (7)	C(3)–C(4)	1,56 (28)
S(4)–C(1)	1,793 (20)	C(4)–C(5)	1,49 (28)
S(1)–C(6)	1,810 (23)	C(5)–C(6)	1,55 (25)
		C(6)–C(1)	1,54 (29)
(b) Bindungswinkel			
S(1)–S(2)–S(3)	99,6 (3)°	C(1)–C(2)–C(3)	114,7 (1,8)°
S(2)–S(3)–S(4)	99,4 (3)	C(2)–C(3)–C(4)	109,3 (1,6)
S(3)–S(4)–C(1)	102,7 (8)	C(3)–C(4)–C(5)	111,0 (1,5)
C(6)–S(1)–S(2)	102,7 (7)	C(4)–C(5)–C(6)	112,8 (1,5)
S(4)–C(1)–C(6)	113,4 (1,6)	C(5)–C(6)–C(1)	110,8 (1,7)
C(1)–C(6)–S(1)	115,3 (1,5)	C(6)–C(1)–C(2)	108,6 (1,8)
(c) Diederwinkel		(d) Diederwinkel am Cyclohexanring	
S(1)–S(2)–S(3)–S(4)	69,1°	S(3)–S(4)–C(1)–C(2)	172,6°
C(6)–S(1)–S(2)–S(3)	66,1	S(3)–S(4)–C(1)–C(6)	68,9
S(2)–S(3)–S(4)–C(1)	68,3	S(2)–S(1)–C(6)–C(5)	170,7
		S(2)–S(1)–C(6)–C(1)	67,8
		C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	57,3
		C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	53,8
		C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	54,2
		C(4)–C(5)–C(6)–C(1)	55,3
		C(5)–C(6)–C(1)–C(2)	54,3
		C(6)–C(1)–C(2)–C(3)	58,2

in der Literatur angegebenen Werten für die C–C-Einfachbindung überein. Die Aufweitung des Tetraederwinkels an C(2) und C(5) kommt durch eine leichte Verdrillung der Sesselform zustande; jedoch ist diese Aufweitung vom energetischen Standpunkt aus unbedeutend.

Alle Berechnungen wurden auf der Siemens-Rechenanlage 4004/55 des Rechenzentrums der Universität zu Köln mit eigenen Programmen durchgeführt. Herrn Dr. A. Sattler vom Rechenzentrum möchten wir für seine Hilfe danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für eine finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.

Literatur

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystallography*. New York: Pergamon Press.
- DONOHUE, J., CARON, A. & GOLDISH, E. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3748.
- FEHÉR, F. & DEGEN, B. (1967). *Angew. Chem.* **79**, 689.
- FEHÉR, F., KLAEREN, A. & LINKE, K.-H. (1970). *Angew. Chem.* **82**, 882.
- GRENVILLE-WELLS, H. J. & ABRAHAMS, S. C. (1952). *Rev. Sci. Instrum.* **23**, 328.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.