

*Acta Cryst.* (1973). B29, 2029**Trimere Metathioborsäure (HSBS)<sub>3</sub>**

VON W. SCHWARZ,\* H. D. HAUSEN UND H. HESS

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart, Deutschland (B.R.D.)*

UND J. MANDT, W. SCHMELZER UND B. KREBS

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel, Kiel, Deutschland (B.R.D.)*

(Eingegangen am 15. Februar 1973; angenommen am 19. März 1973)

**Abstract.** (HSBS)<sub>3</sub>, monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a=13.949$  (6),  $b=4.133$  (2),  $c=17.532$  (8) Å,  $\beta=114.76$  (3)°,  $M=227.84$ ,  $Z=4$ ,  $D_{\text{exp}}=1.63$ ,  $D_x=1.649$  g cm<sup>-3</sup>. The molecules form six-membered rings which are nearly planar. The mean values of the cyclic and terminal B-S bond lengths are 1.803 (5) and 1.813 (6) Å.

**Vorbemerkung.** Die Strukturbestimmung wurde von beiden oben angegebenen Arbeitskreisen (im folgenden als SHH und MSK bezeichnet) unabhängig voneinander durchgeführt. Die experimentellen Grundlagen und die damit erhaltenen Atomkoordinaten werden daher getrennt angegeben. Die Diskussion erfolgt auf der Basis der aus Diffraktometerdaten gewonnenen Ergebnisse (MSK).

**Einleitung.** Die Verbindung wurde nach Wiberg & Sturm (1953) (vgl. auch Stock & Poppenberg, 1901) aus BBr<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>S in CS<sub>2</sub> dargestellt. Die Gitterkonstanten wurden aus Guinier-Aufnahmen und Diffraktometermessungen verfeinert und stimmen etwa mit den von Thomas & Tridot (1964) angegeben überein.

SHH: Kristalle für Röntgenaufnahmen wurden durch Umkristallisation aus CS<sub>2</sub> erhalten. Die Abmessungen des verwendeten Kristalls betragen  $0,054 \times 1,75 \times 0,25$  mm. Da die Substanz sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist, wurde der Kristall in eine Glaskapillare eingeschmolzen.

Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben die für die Raumgruppe  $P2_1/c$  charakteristischen Aus-

löschungen. 704 Reflex-Intensitäten wurden durch Photometrieren von integrierten Weissenberg-Aufnahmen  $h0l \cdot \cdot h3l$  (Cu  $K\alpha$ , Ni-Filter, Mehrfachfilm) und integrierten Präzessionsaufnahmen  $0kl + hk0$  (Mo  $K\alpha$ , Zr-Filter) gemessen. Innerhalb des erfassten Bereichs wegen zu geringer Intensität nicht beobachtete Reflexe (154) wurden mit zwei Drittel der kleinsten beobachteten Intensität eingegeben. Eine Absorptionskorrektur ( $\mu=127$  cm<sup>-1</sup> für Cu  $K\alpha$ ) wurde angebracht.

Die Struktur wurde mit Hilfe der 3D-Patterson-Funktion gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) verfeinert. Der abschliessende gewogene  $R$ -Wert unter Berücksichtigung aller Reflexe beträgt mit anisotropen Temperaturfaktoren  $R=0,088$ . Die Differenz-Fourier-Synthese gab keine brauchbaren Hinweise auf die Lage der Wasserstoffatome.

MSK: Einkristalle wurden durch Vakuumsublimation gewonnen. An einem nadelförmigen Kristall mit den Dimensionen  $0,05 \times 0,32 \times 0,06$  mm wurde ein Satz von 1386 symmetrieunabhängigen Reflexen im Bereich  $\sin \theta/\lambda < 0,60$  Å<sup>-1</sup> mit einem Hilger-Watts-Vierkreisdiffraktometer gemessen (Mo  $K\alpha$ -Strahlung, Zr-Filter,  $\lambda(K\alpha_1)=0,70926$  Å, Szintillationszähler,  $\omega$ - $2\theta$ -Methode). Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden ( $\mu=13,4$  cm<sup>-1</sup>).

Die Struktur wurde über die 3D-Patterson-Funktion gelöst und nach dem Kleinst-Quadrate-Verfahren (volle Matrix) bis zur Konvergenz bei  $R_1 = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0,057$  und  $R_2 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2} = 0,055$  verfeinert. Die Wasserstoffatome konnten nicht lokalisiert werden (s. unten). Das Gewichts-schema basierte auf der statistischen Varianz der Intensitäten mit einem zusätzlichen, der Nettozählrate

\* Teil der Dissertation, Universität Stuttgart, 1973.

Tabelle 1. Koordinaten der Atome in [B(SH)S]<sub>3</sub>

In Klammern in dieser und der folgenden Tabelle: Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale.

	SHH			MSK		
	x	y	z	x	y	z
S(1)	0,2863 (3)	0,3015 (15)	0,2271 (2)	0,28671 (10)	0,3024 (4)	0,22735 (7)
S(2)	0,3652 (3)	0,3134 (14)	0,4306 (2)	0,36497 (10)	0,3148 (4)	0,43106 (7)
S(3)	0,1310 (3)	0,5809 (14)	0,3096 (2)	0,13090 (10)	0,5857 (4)	0,30855 (7)
S(4)	0,2089 (3)	0,5479 (16)	0,4986 (2)	0,20925 (11)	0,5505 (4)	0,49909 (7)
S(5)	0,0657 (3)	0,5477 (16)	0,1194 (2)	0,06564 (10)	0,5540 (4)	0,11932 (7)
S(6)	0,5061 (3)	0,0877 (15)	0,3473 (3)	0,50696 (10)	0,0855 (4)	0,34853 (8)
B(1)	0,2363 (12)	0,4609 (67)	0,4093 (10)	0,23636 (43)	0,4778 (13)	0,40745 (31)
B(2)	0,1667 (11)	0,4679 (56)	0,2252 (12)	0,16449 (42)	0,4752 (14)	0,22363 (32)
B(3)	0,3776 (11)	0,2311 (62)	0,3348 (9)	0,37982 (42)	0,2457 (13)	0,33529 (31)

Tabelle 2. Thermische Parameter der Atome in  $[B(SH)S]_3$ 

$B$ -Werte vor Beginn der anisotropen Verfeinerung. Die  $\beta$ -Werte sind mit  $10^5$  ( $\beta_{11}, \beta_{33}, \beta_{13}$ ) bzw.  $10^4$  ( $\beta_{22}, \beta_{12}, \beta_{23}$ ) multipliziert und stellen die Koeffizienten in dem Ausdruck  $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$  dar.

	SHH $B[\text{\AA}^2]$	$B[\text{\AA}^2]$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	MSK $\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
S(1)	3,49 (9)	4,28 (8)	549 (9)	911 (11)	334 (5)	25 (3)	181 (5)	0 (2)
S(2)	3,55 (10)	4,36 (8)	590 (9)	935 (11)	315 (5)	36 (3)	159 (5)	15 (2)
S(3)	3,61 (9)	4,39 (8)	564 (9)	823 (10)	396 (5)	45 (3)	205 (6)	1 (2)
S(4)	4,71 (11)	4,46 (8)	773 (11)	936 (12)	347 (5)	7 (3)	314 (6)	-16 (2)
S(5)	3,72 (10)	4,29 (8)	524 (9)	947 (11)	290 (5)	6 (3)	62 (5)	25 (2)
S(6)	4,52 (11)	4,39 (8)	519 (9)	794 (11)	459 (6)	67 (3)	214 (6)	20 (2)
B(1)	4,40 (49)	3,75 (28)	565 (40)	445 (35)	373 (22)	-27 (10)	171 (24)	-15 (7)
B(2)	4,22 (48)	3,65 (28)	501 (38)	550 (38)	381 (23)	-32 (10)	161 (24)	16 (8)
B(3)	3,26 (40)	3,70 (28)	557 (39)	454 (36)	375 (22)	-21 (10)	180 (23)	-4 (7)

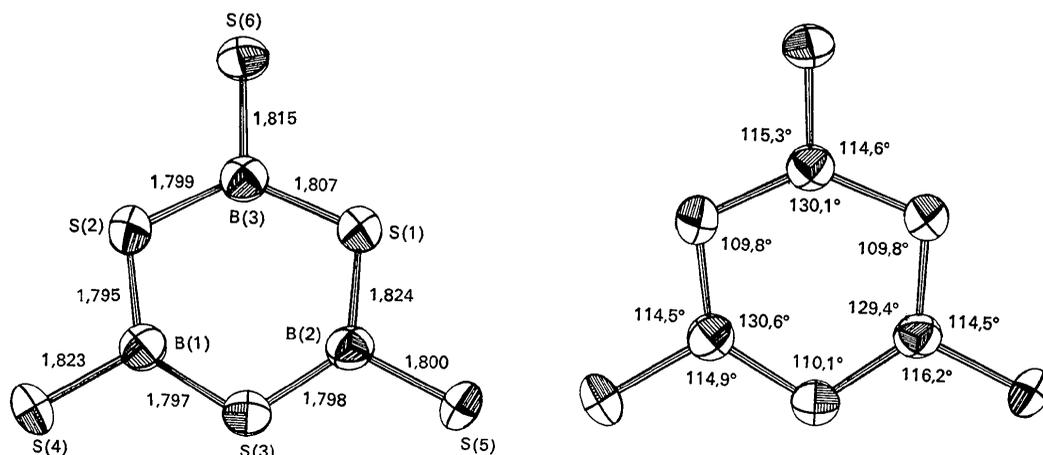


Fig. 1. Bindungslängen und -winkel im  $(HSBS)_3$ -Molekül. Die Standardabweichungen betragen  $0.006 \text{ \AA}$  und  $0.3^\circ$ . Für die Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm *ORTEP* (Johnson, 1965) verwendet.

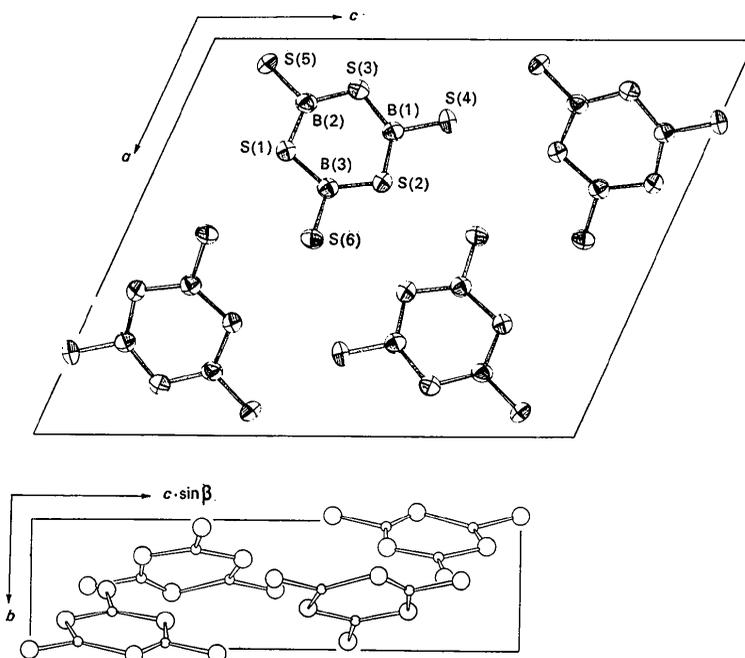


Fig. 2. Lage der Moleküle in der Projektion parallel  $[010]$  und parallel  $[100]$ .

$I$  proportionalen Glied ( $0,03I$ ). Für Reflexe mit  $I < 3\sigma(I)$  wurde  $w=0$  gesetzt. Die Atom-Formfaktoren für S und B wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) entnommen. Verwendete Programme: vgl. Krebs (1972).

In Tabelle 1 sind die Atomkoordinaten der beiden Strukturbestimmungen einander gegenübergestellt; Tabelle 2 zeigt die thermischen Parameter.\*

**Diskussion.** Die Strukturbestimmung der Metathioborsäure erfolgte im Rahmen einer Untersuchungsreihe über Bor-Schwefel-Ringe. Nach Wiberg & Sturm (1953) sollte neben der trimeren auch eine dimere Metathioborsäure mit Vierringstruktur existieren. Diese konnte jedoch weder in enger Anlehnung an die Versuchsvorschrift noch nach Variation der Versuchsbedingungen erhalten werden (SHH).

Über die exakten Struktur- und Bindungsverhältnisse von  $(B-S)_3$ -Sechsringen und über die B-S-Einfachbindungslänge mit trigonal koordiniertem Bor ist bisher praktisch nichts bekannt.† Die Strukturbestimmung sollte daneben im Rahmen von Untersuchungen an Wasserstoffbrückenbindungen dieses Typs die Frage möglicher S-H...S-Wechselwirkungen im festen (HSBS)<sub>3</sub> klären (MSK).

In Fig. 1 ist das Bor-Schwefel-Gerüst des (HSBS)<sub>3</sub>-Moleküls im Kristall mit Bindungslängen und -winkeln wiedergegeben (angegebene Werte: MSK); Fig. 2 zeigt die Packung der Moleküle in zwei Projektionen der Elementarzelle.

Die Molekularsymmetrie der B<sub>3</sub>S<sub>6</sub>-Einheit zeigt nur geringe Abweichungen von  $\bar{6}m2-D_{3h}$ ; z. B. betragen die grössten Abstände von der durch alle Atome gelegten besten Molekülebene +0,07 Å für S(3), -0,04 Å für S(1) und S(4), +0,02 Å für S(6) sowie -0,01 Å für S(5).

Die Ringwinkel an den Bor-Atomen sind deutlich grösser als diejenigen an den Schwefel-Atomen [Mittelwerte: 130,0 (4) und 109,9 (1)°]. Das entspricht einem stärkeren *s*-Anteil der an den Ringbindungen beteiligten Bor-Hybrid-Orbitale. Die *exo*- und *endo*-cyclischen Bor-Schwefel-Bindungslängen sind dagegen nahezu gleich [Mittelwerte: *exo* 1,813 (6), *endo* 1,803 (5) Å]. Diese Werte sind deutlich grösser als früher abgeschätzte B-S-Bindungslängen in  $(B-S)_3$ -Ringen. Es ist schwierig, aus den Strukturdaten das Ausmass möglicher  $\pi$ -Anteile in der B-S-Bindung abzuschätzen, da kein B(*sp*<sup>2</sup>)-Einfachbindungs-Kovalenzradius bekannt ist. Die B-S-Bindungslänge im (HSBS)<sub>3</sub>

ist um etwa 0,06 Å länger als der B-Cl-Abstand im BCl<sub>3</sub> (1,75 Å). Das Ausmass der  $p\pi-p\pi$ -Wechselwirkung sollte deshalb in beiden Verbindungen etwa gleich sein.

Die intramolekularen B...B- und S...S-Abstände im Ring betragen 2,940 bis 2,971 (8) Å bzw. 3,264 bis 3,273 (2) Å, die S(Ring)...S(H)-Abstände liegen zwischen 3,043 und 3,053 (2) Å.

Die Bindungslängen und -winkel innerhalb des Ringes sind im (HSBS)<sub>3</sub> nahezu dieselben wie im Tribromborsulfid (BrBS)<sub>3</sub> (Schwarz, Hausen & Hess, 1973).

Die molekulare Packung des (HSBS)<sub>3</sub> erfolgt in Schichten, die im wesentlichen parallel zu (010) angeordnet sind; die Ringe sind gegen (010) um 22° geneigt. Alle intermolekularen S...S-Abstände liegen über 3,82 Å. Hinweise auf S-H...S-Brückenbindungen sind in Übereinstimmung mit dem Schwingungsspektrum (Krebs, Mandt & Schmelzer, 1973) nicht vorhanden. Das Fehlen signifikanter Elektronendichten im Bereich möglicher H-Positionen lässt vermuten, dass für alle H-Atome Fehlordnung über zwei (bei Anwesenheit von B-S- $p\pi-p\pi$ -Bindungen: in der Molekülebene) oder mehrere stabile Konfigurationen besteht. Der Vergleich der beiden Strukturbestimmungen lässt eine objektive Beurteilung der erhaltenen Standardabweichungen zu. Für die individuellen Atomkoordinaten zeigen sich in mehreren Fällen Diskrepanzen, die ausserhalb der einfachen Standardabweichungen liegen; für eine realistische Einschätzung der tatsächlichen Fehler sind diese Werte also etwa mit 1,5 bis 2 zu multiplizieren. Dagegen zeigen alle Bindungslängen und -winkel gute Übereinstimmung innerhalb der Standardfehler; die Mittelwerte über chemisch gleichartige Bindungen stimmen sehr gut überein (maximale Differenzen 0,002 Å und 0,3°).

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit mit Sachmitteln.

#### Literatur

- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KREBS, B. (1972). *Acta Cryst.* B28, 2222-2231.
- KREBS, B., MANDT, J. & SCHMELZER, W. (1973). In Vorbereitung.
- SCHWARZ, W., HAUSEN, H. D. & HESS, H. (1973). In Vorbereitung.
- STOCK, A. & POPPENBERG, O. (1901). *Ber. dtsh. chem. Ges.* 34, 399-403.
- THOMAS, D. & TRIDOT, G. (1964). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 259, 3559-3562.
- WIBERG, E. & STURM, W. (1953). *Z. Naturforsch.* 8b, 530-531.
- ZVONKOVA, Z. V. (1958). *Kristallografiya*, 3, 564-569.

\* Die Listen der Strukturdaten sind bei der National Lending Library, England, als Supplementary Publication No. SUP 30094 hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch den Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1 NZ, England.

† Eine frühere Strukturbestimmung des (BrBS)<sub>3</sub> (Zvonkova, 1958) erwies sich als nicht richtig (Schwarz, Hausen & Hess, 1973).