

The authors wish to express their gratitude to D. E. Sands and P. G. Lenhart for allowing use of their ORTEP-II programs, to R. Shiono for providing us with a copy of DP-3 and DP-5, to the National Science Foundation for a fellowship for (C.D.S.), and to the Computer Center of the University of Louisville for putting computer time at our disposal.

### References

- ABRAHAMS, S. C., COLLIN, R. L. & LIPSCOMB, W. N. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 15–20.
- ANDRETTI, G. D., CAVALCA, L. & SGARABOTTO, P. (1971). *Gazz. Chem. Ital.* **101**, 440–448.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CASALONE, G. & MUGNOLI, A. (1971). *J. Chem. Soc. (B)*, pp. 415–418.
- COX, E. G. & JEFFREY, G. A. (1951). *Proc. Roy. Soc. A* **207**, 110–112.
- DEWAR, R. B. K. (1970). *Crystallographic Computing*, edited by F. R. AHMED, pp. 63–65. Copenhagen: Munksgaard.
- DURIG, J. R. & LORD, R. C. (1966). *J. Chem. Phys.* **45**, 61–66.
- ELAM, E. U. & DAVIS, H. F. (1967). *J. Org. Chem.* **32**, 1562–1565.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1050.
- HORDVIK, A. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 1885–1891.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KARLE, I. L., ESTLIN, J. A. & BRITTS, K. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 567–573.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635–651.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.
- LIDE, D. R. JR (1962). *Tetrahedron*, **17**, 125–134.
- NAKAI, H. & KOYAMA, H. (1971). *J. Chem. Soc. (B)*, pp. 1525–1529.
- NAKAI, H. & KOYAMA, H. (1972). *J. Chem. Soc. Perkin II*, pp. 248–252.
- NELSON, J. B. & RILEY, D. P. (1945). *Proc. Phys. Soc.* **57**, 160–177.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SHIRRELL, C. D. & WILLIAMS, D. E. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1648–1653.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- WILLIAMS, D. E. (1964). *LCR-2, a Fortran Lattice Constant Refinement Program*. U.S. Atomic Energy Commission Report IS-1052.
- WILLIAMS, D. E. & RUNDLE, R. E. (1964). *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 1660–1666.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151–152.
- ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 2133

## Molekül- und Kristallstruktur des *trans,trans*-Perhydro-dibenzo[*d,i*][1,2,3,6,7,8]hexathiecin

VON F. LEMMER UND F. FEHÉR

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

UND A. GIEREN, S. HECHTFISCHER UND W. HOPPE

*Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforchung I, 8033 Martinsried bei München, Deutschland (BRD)*

(Eingegangen am 15 November 1972; angenommen am 16. Mai 1973)

The crystal structure of *trans,trans*-perhydrodibenzo[*d,i*][1,2,3,6,7,8]hexathiecin has been determined by direct methods and refined by least-squares calculations. The final *R* index is 4.8% for 1302 observed reflexions. The crystals are monoclinic, space group  $P2_1/n$ . The unit-cell dimensions are:  $a = 10.77$ ,  $b = 9.10$ ,  $c = 8.34$  Å,  $\beta = 99.6^\circ$ . The asymmetric unit is half a molecule. All hydrogen atoms have been located. The ten-membered ring has a conformation analogous to that of cyclodecane. The positions of the sulphur atoms bound to carbon atoms are transdialial with respect to the cyclohexane ring. The C–S and S–S bond lengths are indicative of single bonding.

### Einleitung

Im Rahmen unserer präparativen Arbeiten wurde eine grosse Zahl neuer heterocyclischer Ringe synthetisiert, die kettenförmig gebundenen Schwefel enthalten. Da zum Teil die Strukturen der entsprechenden Kohlenstoffverbindungen oder von Derivaten derselben bereits bekannt sind, schien es uns interessant, die Struk-

turen dieser neuen Verbindungen zu klären, um über die Veränderungen, die durch den Einbau der Schwefelatome entstehen, Aussagen machen zu können. In der folgenden Arbeit – eine vorläufige Mitteilung erschien bereits (Lemmer, Fehér, Gieren, Hechtfischer & Hoppe, 1970) – werden die Röntgenstrukturuntersuchungen an *trans,trans*-Perhydro-dibenzo[*d, i*][1,2,3,6,7,8]hexathiecin ( $C_{12}H_{20}S_6$ ) (Fehér & Degen, 1967)

im einzelnen beschrieben. Diese Verbindung enthält einen heterocyclischen Zehnring, als dessen Analogon das Cyclodecan anzusehen ist.

### Experimentelles

Einkristalle des trans,trans-Perhydro-dibenzo[d,i] [1,2,3,6,7,8]hexathiecin wurden aus Brombenzol gewonnen. Die kristallographischen Daten sind: Raumgruppe  $P2_1/n$ ;  $a = 10,76_8$ ,  $b = 9,10_4$ ,  $c = 8,34_2$  Å,  $\beta = 99,6_5^\circ$ ;  $D_m = 1,48$  g cm $^{-3}$ ;  $Z = 2$ ;  $D_x = 1,47$  g cm $^{-3}$ . Da die allgemeine Punktlage der Raumgruppe  $P2_1/n$  vierzählig ist, bildet eine halbe Molekel die asymmetrische Einheit. Die Intensitätsmessungen wurden mit einem  $0,24 \times 0,26 \times 0,32$  mm grossen Kristall auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens) durchgeführt. Es wurden mit Mo  $K\alpha$ -Strahlung (Nb-Filter,  $\mu = 7,97$  cm $^{-1}$ ) alle Reflexe bis  $\theta = 26^\circ$  vermessen ( $\theta/2\theta$ -Abtastung, 5-Wert-Messung). Von den 1573 gemessenen Reflexen wurden 271 nicht beobachtet ( $I \leq 2\sigma_I$ ).

### Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Für die 300 grössten unitären Strukturparameter wurden die Vorzeichen mit Hilfe der Tripelproduktmethode unter Verwendung eines bei uns geschriebenen Programmes (Hoppe, Hechtfisher & Zechmeister, 1969; Hechtfisher, Steigemann & Hoppe, 1970) bestimmt. Alle weiteren Berechnungen wurden mit unserer Version des X-RAY-67-Systems (Stewart, 1967; Hoppe,

Gassmann & Zechmeister, 1970) durchgeführt. Eine dreidimensionale Fouriersynthese mit den 300 phasierten  $U$ -Werten ergab die Lage aller Atome (ausser H). Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) zunächst unter Verwendung von isotropen und anschliessend anisotropen Temperaturfaktoren bis zu einem  $R$ -Wert  $[\sum(|F_o| - |F_c|)] / \sum|F_o|$  von 6,5% verfeinert. Von der im X-RAY-System (Stewart, 1967) vorgesehenen Möglichkeit der gesonderten Behandlung der nicht beobachteten Reflexe wurde Gebrauch gemacht. Die Atomformfaktoren für neutralen Kohlenstoff und Schwefel wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen. In einer in diesem Stadium berechneten Differenzfouriersynthese konnten die zehn höchsten Maxima den Wasserstoffatomen zugeordnet werden. Die Verfeinerung mit den Wasserstoffatomen (S und C anisotrop, H isotrop) ergab nach drei weiteren Zyklen einen  $R$ -Wert von 4,8%. Die Atomformfaktoren für Wasserstoff stammen von Stewart, Davidson & Simpson (1965). Im letzten Zyklus betrug die Veränderung der Parameter im Mittel 0,27 von der jeweiligen Standardabweichung.

Fig. 1 zeigt zweidimensionale Schnitte durch die Fouriersynthese nach der letzten Verfeinerung in Höhe der Schwefel- und Kohlenstoffatome eines Moleküls (molekulares Symmetriezentrum bei  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) parallel zur (100)-Ebene. Gleichzeitig enthält diese Abbildung die Wasserstoffatome, wie sie in einer abschliessenden Differenzfouriersynthese gefunden wurden. Die

Tabelle 1. Atomkoordinaten und Temperaturparameter

#### (a) Schwefel- und Kohlenstoffatome

Alle Werte sind mit  $10^5$  multipliziert. In Klammern ist der mittlere Fehler  $\sigma$  angegeben.  
Anisotrope Temperaturfaktoren definiert nach  $T = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ .

|      | $x/a$      | $y/b$      | $z/c$      | $\beta_{11}$ | $\beta_{22}$ | $\beta_{33}$ | $\beta_{12}$ | $\beta_{13}$ | $\beta_{23}$ |
|------|------------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| S(1) | 34987 (11) | 25496 (12) | 53561 (14) | 917 (11)     | 802 (13)     | 1583 (19)    | -350 (10)    | 713 (12)     | -246 (12)    |
| S(2) | 61048 (11) | 44803 (11) | 22322 (14) | 926 (11)     | 786 (13)     | 1465 (18)    | -166 (10)    | 764 (12)     | -198 (12)    |
| S(3) | 45930 (11) | 34846 (11) | 73542 (13) | 947 (11)     | 743 (12)     | 1186 (16)    | 10 (9)       | 463 (11)     | 157 (11)     |
| C(1) | 40606 (34) | 33597 (43) | 35627 (48) | 459 (32)     | 687 (46)     | 1302 (63)    | -61 (30)     | 288 (35)     | -10 (43)     |
| C(2) | 54935 (34) | 32500 (39) | 36996 (45) | 511 (32)     | 612 (43)     | 975 (55)     | -18 (30)     | 327 (34)     | -107 (40)    |
| C(3) | 59554 (39) | 16918 (44) | 33943 (51) | 672 (38)     | 707 (48)     | 1249 (64)    | 154 (34)     | 209 (39)     | -78 (45)     |
| C(4) | 52303 (42) | 9924 (49)  | 18266 (56) | 811 (42)     | 794 (53)     | 1407 (72)    | -14 (38)     | 259 (43)     | -403 (51)    |
| C(5) | 38091 (45) | 10132 (52) | 18337 (66) | 829 (45)     | 996 (59)     | 1837 (89)    | -271 (42)    | 329 (51)     | -576 (60)    |
| C(6) | 33392 (42) | 25890 (56) | 20518 (61) | 558 (39)     | 1278 (67)    | 1750 (84)    | -57 (41)     | 119 (44)     | -353 (61)    |

Tabelle 1 (Fort.)

#### (b) Wasserstoffatome

Die Atomkoordinaten sind mit  $10^4$  multipliziert. In Klammern ist der mittlere Fehler ( $\sigma$ ) angegeben.

|       | $x/a$     | $y/b$     | $z/c$     | $B$ (Å $^2$ ) |
|-------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| H(12) | 3817 (48) | 4381 (60) | 3691 (61) | 5,4 (1,3)     |
| H(22) | 5832 (39) | 3578 (48) | 4751 (53) | 2,9 (0,9)     |
| H(31) | 5795 (43) | 1040 (53) | 4377 (57) | 4,2 (1,1)     |
| H(32) | 6926 (44) | 1825 (51) | 3391 (53) | 4,0 (1,0)     |
| H(41) | 5322 (42) | 1663 (52) | 907 (54)  | 3,8 (1,0)     |
| H(42) | 5492 (44) | -19 (57)  | 1527 (56) | 4,5 (1,1)     |
| H(51) | 3642 (41) | 399 (51)  | 2809 (55) | 3,7 (1,0)     |
| H(52) | 3272 (41) | 538 (50)  | 753 (54)  | 3,5 (1,0)     |
| H(61) | 3460 (44) | 3286 (55) | 989 (59)  | 4,3 (1,1)     |
| H(62) | 2478 (52) | 2590 (57) | 2080 (59) | 4,9 (1,2)     |

im letzten Zyklus der Verfeinerung erhaltenen Atom- und Temperaturparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt. Tabelle 2 gibt einen Vergleich der aus diesen Parametern berechneten mit den beobachteten Strukturparametern. Die Bindungslängen und -winkel sowie die Diederwinkel sind in Tabelle 3 angegeben.

### Diskussion der Molekülstruktur

Fig. 2 vermittelt die Geometrie des Moleküls. Das Molekül besitzt  $2/m$  Symmetrie, wobei nur das Symmetriezentrum kristallographischer Natur ist. Die Spiegelebene definiert durch die Atome S(3) und S(3') ( $\bar{x} + 1, \bar{y} + 1, \bar{z} + 1$ ) sowie die Verbindungslinien der

Tabelle 2. Gemessene und berechnete Strukturaktoren

Die 3 Spalten enthalten von links nach rechts: h, |F<sub>o</sub>| · 10 und |F<sub>c</sub>| · 10. Ein L hinter |F<sub>o</sub>| · 10 bezeichnet nicht beobachtete Reflexe (I ≤ 2σ<sub>r</sub>).

Table with multiple columns containing numerical data for various reflections, including indices (h, k, l), observed intensities (|F<sub>o</sub>| · 10), and calculated intensities (|F<sub>c</sub>| · 10). The table is organized into several sections based on the h index (e.g., h=0, h=1, h=2, h=3, h=4, h=5, h=6, h=7, h=8, h=9, h=10, h=11, h=12).

Atome S(1)–S(2'), S(2)–S(1'), C(1)–C(2'), C(2)–C(1'), C(3)–C(6'), C(6)–C(3'), C(4)–C(5') und C(5)–C(4') hat die Gleichung:  $0,1408x + 7,4093y + 4,7593z - 6,1547 = 0$  ( $x$ ,  $y$  und  $z$  sind relative auf die kristallographischen Achsen bezogene Koordinaten). Die mittlere quadratische Abweichung der die Spiegelebene definierenden

Tabelle 3. Bindungslängen (Å), Bindungswinkel (°) und Diederwinkel (°)

(a) Bindungslängen

In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle

|            |           |            |          |
|------------|-----------|------------|----------|
| S(1)–S(3)  | 2,058 (1) | C(1)–H(12) | 0,98 (5) |
| S(2)–S(3') | 2,050 (1) | C(2)–H(22) | 0,94 (4) |
| S(1)–C(1)  | 1,858 (4) | C(3)–H(31) | 1,05 (5) |
| S(2)–C(2)  | 1,859 (4) | C(6)–H(61) | 1,12 (6) |
| C(1)–C(6)  | 1,535 (6) | C(3)–H(32) | 1,05 (5) |
| C(2)–C(3)  | 1,538 (5) | C(6)–H(62) | 0,93 (5) |
| C(3)–C(4)  | 1,544 (6) | C(4)–H(41) | 1,00 (5) |
| C(5)–C(6)  | 1,542 (7) | C(5)–H(51) | 1,03 (5) |
| C(1)–C(2)  | 1,531 (5) | C(4)–H(42) | 1,01 (5) |
| C(4)–C(5)  | 1,531 (7) | C(5)–H(52) | 1,08 (4) |

(b) Bindungswinkel

In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle

|                  |             |
|------------------|-------------|
| S(1)–S(3)–S(2')  | 109,51 (6)  |
| S(3)–S(1)–C(1)   | 105,58 (12) |
| S(3')–S(2)–C(2)  | 104,68 (13) |
| S(1)–C(1)–C(2)   | 111,97 (25) |
| S(2)–C(2)–C(1)   | 112,03 (25) |
| S(1)–C(1)–C(6)   | 106,95 (29) |
| S(2)–C(2)–C(3)   | 106,65 (27) |
| C(2)–C(1)–C(6)   | 113,35 (34) |
| C(1)–C(2)–C(3)   | 113,42 (30) |
| C(1)–C(6)–C(5)   | 113,03 (36) |
| C(3)–C(4)–C(5)   | 110,83 (39) |
| C(6)–C(5)–C(4)   | 111,09 (37) |
| S(1)–C(1)–H(12)  | 99,2 (32)   |
| S(2)–C(2)–H(22)  | 107,4 (27)  |
| C(2)–C(1)–H(12)  | 109,8 (30)  |
| C(1)–C(2)–H(22)  | 106,1 (27)  |
| C(6)–C(1)–H(12)  | 114,6 (28)  |
| C(3)–C(2)–H(22)  | 111,2 (26)  |
| C(2)–C(3)–H(31)  | 107,0 (27)  |
| H(31)–C(3)–H(32) | 111,1 (34)  |
| H(61)–C(6)–H(62) | 105,6 (39)  |
| H(41)–C(4)–H(42) | 107,5 (40)  |
| H(51)–C(5)–H(52) | 107,6 (35)  |
| C(1)–C(6)–H(61)  | 106,4 (24)  |
| C(2)–C(3)–H(32)  | 104,1 (25)  |
| C(1)–C(6)–H(62)  | 110,4 (30)  |
| C(4)–C(3)–H(31)  | 107,6 (25)  |
| C(5)–C(6)–H(61)  | 110,6 (26)  |
| C(4)–C(3)–H(32)  | 114,0 (24)  |
| C(5)–C(6)–H(62)  | 110,4 (32)  |
| C(3)–C(4)–H(41)  | 107,4 (26)  |
| C(6)–C(5)–H(51)  | 108,0 (27)  |
| C(3)–C(4)–H(42)  | 117,7 (25)  |
| C(6)–C(5)–H(52)  | 109,4 (24)  |
| C(5)–C(4)–H(41)  | 102,9 (26)  |
| C(4)–C(5)–H(51)  | 107,7 (25)  |
| C(5)–C(4)–H(42)  | 109,5 (27)  |
| C(4)–C(5)–H(52)  | 112,9 (25)  |

Tabelle 3 (Fort.)

(c) Diederwinkel

Blickrichtung vom 2. zum 3. Atom, positive Winkel im Uhrzeigersinn

|                       |        |
|-----------------------|--------|
| S(2')–S(3)–S(1)–C(1)  | 81,5   |
| S(1')–S(3')–S(2)–C(2) | 80,5   |
| S(3)–S(1)–C(1)–C(2)   | 50,6   |
| S(3')–S(2)–C(2)–C(1)  | 53,4   |
| S(1)–C(1)–C(2)–S(2)   | –164,5 |
| S(3)–S(1)–C(1)–C(6)   | 175,3  |
| S(3')–S(2)–C(2)–C(3)  | 178,1  |
| S(1)–C(1)–C(2)–C(3)   | 74,8   |
| S(2)–C(2)–C(1)–C(6)   | 74,5   |
| C(6)–C(1)–C(2)–C(3)   | –46,3  |
| C(1)–C(2)–C(3)–C(4)   | 49,3   |
| C(2)–C(1)–C(6)–C(5)   | 49,1   |
| C(2)–C(3)–C(4)–C(5)   | –54,4  |
| C(1)–C(6)–C(5)–C(4)   | –54,3  |
| C(3)–C(4)–C(5)–C(6)   | 56,4   |

Punkte von dieser beträgt:  $\sigma = 0,007$  Å. Die Abstände der Atome der asymmetrischen Einheit von der Ebene sind die folgenden:

|      |          |      |          |
|------|----------|------|----------|
| S(3) | –0,008 Å | S(2) | –1,687 Å |
| S(1) | –1,667   | C(2) | –1,909   |
| C(1) | –1,913   | C(6) | –3,213   |
| C(3) | –3,202   | C(5) | –4,478   |
| C(4) | –4,476   |      |          |

Die über die Spiegelebene ineinander überführbaren Atome haben zueinander einen Abstand, der sich nicht relevant von der Summe ihrer Abstände zur angenommenen Spiegelebene unterscheidet. Die Abweichungen von der höheren  $2/m$  Symmetrie liegen also innerhalb der Fehlergrenze. Entsprechend dieser Symmetrie

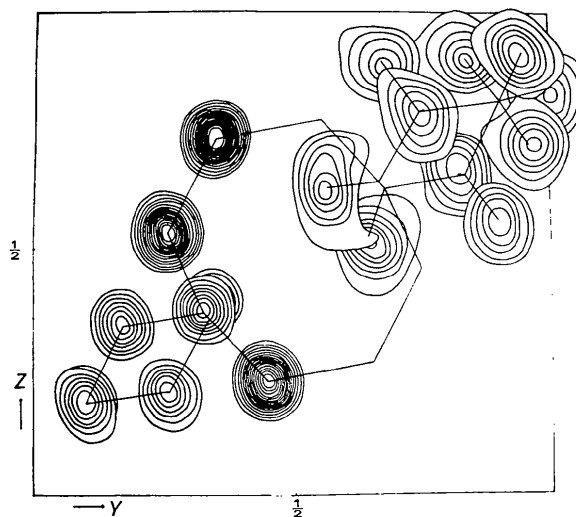


Fig. 1. Fourier- und Differenzfouriersynthese: (a) linke Molekülhälfte: Fouriersynthese. Höhenlinien bei C-Atomen beginnend mit  $2 e \text{ \AA}^{-3}$  im Abstand von  $1 e \text{ \AA}^{-3}$ , bei S-Atomen beginnend mit  $2 e \text{ \AA}^{-3}$  im Abstand von  $2 e \text{ \AA}^{-3}$ ; (b) rechte Molekülhälfte: Wasserstoffatome in einer abschliessenden Differenzfouriersynthese. Höhenlinien beginnend mit  $0,1 e \text{ \AA}^{-3}$  im Abstand von  $0,1 e \text{ \AA}^{-3}$ .

sind die in Fig. 2 angegebenen Abstände und Winkel gemittelt. Die Diskussion der Molekülgeometrie erfolgt im folgenden unter Berücksichtigung der  $2/m$  Symmetrie der Molekel.

Der zehngliedrige Ring hat eine Geometrie mit ausschliesslich gestaffelten partiellen Konformationen und zwar mit acht synklinalen und zwei antiperiplanaren. Die Konformation ist analog derjenigen, die von Dunitz und anderen Autoren (Huber-Buser & Dunitz, 1960, 1961, 1966; Nowacki & Mladeck, 1961; Dunitz & Venkatesan, 1961; Huber-Buser, Dunitz & Venkatesan, 1961; Dunitz & Weber, 1964; Mladeck & Nowacki, 1964) für das Cyclodecangerüst gefunden wurde. Dunitz & Prelog (1960) wiesen schon darauf hin, dass diese Konformation nicht nur für die Cyclodecane sondern für mittlere Ringe mit der Gliedzahl 10 allgemein charakteristisch sein könnte. Der symmetrische Einbau von zwei S-S-S-Bruchstücken anstelle von  $\text{CH}_2$ -

$\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -Einheiten führt zu keiner grundsätzlichen Konformationsänderung des Zehnrings. Fig. 3 und 4 sollen den Zusammenhang zwischen der Konformation des *trans,trans*-Perhydro-dibenzo[*d, i*] [1,2,3,6,7,8]-hexathiecins und derjenigen des Cyclodecans veranschaulichen.

Im Cyclodecangerüst haben wir drei Typen von Ringpositionen (I, II, III) sowie 6 Typen von Wasserstoffatomen ( $\text{I}_y$ ,  $\text{II}_y$ ,  $\text{III}_y$  und  $\text{I}_z$ ,  $\text{II}_z$ ,  $\text{III}_z$ ) zu unterscheiden (vgl. Huber-Buser & Dunitz, 1960). In unserem 1,2,3,6,7,8-Hexathiecan sind die Ringpositionen I und II durch Schwefel ersetzt. Die verbleibenden extranularen H-Atome ( $\text{III}_y$ ) sind über die annellierte Cyclohexanringe substituiert. Die sich durch besonders starke transannulare Wechselwirkungen auszeichnenden 6 intraannularen H-Atome im Cyclodecan sind auf 4 des Typs  $\text{III}_z$  reduziert.

Die Cyclohexanringe liegen in der energetisch gün-

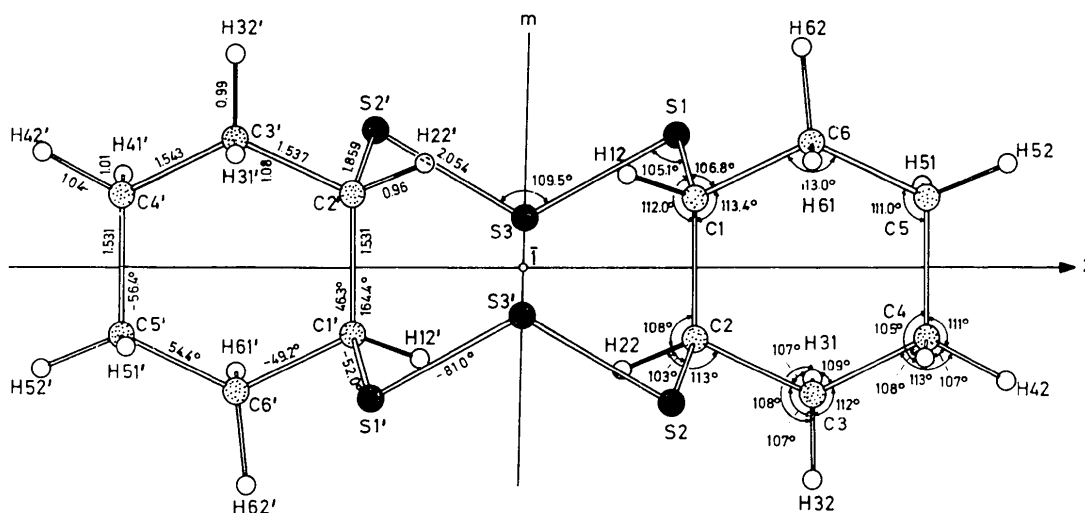


Fig. 2. Projektion des Moleküls auf die Ebene  $\text{C}1, \text{C}2, \text{C}1', (\text{C}2')$ . Die angegebenen Abstände (Å) und Winkel ( $^\circ$ ) sind entsprechend der vollen Symmetrie des Moleküls ( $2/m$ ) gemittelt. Die Diederwinkel im 6- und 10-Ring sind angegeben.

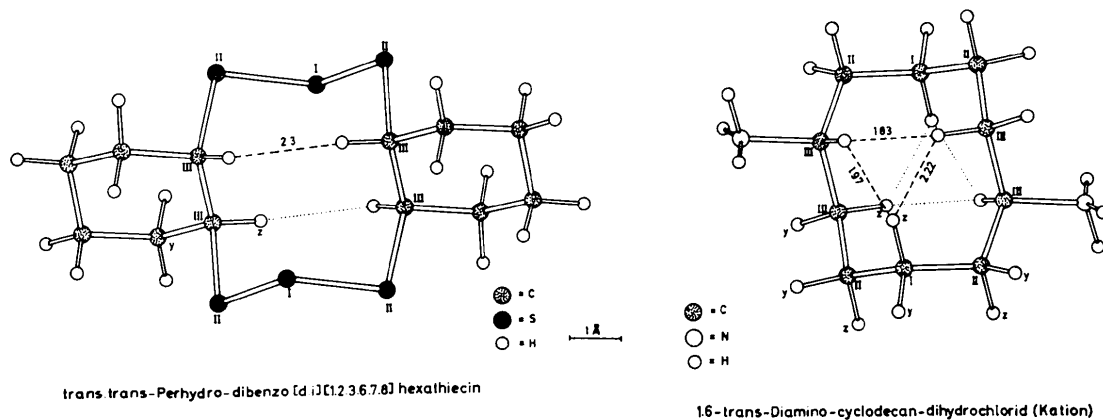


Fig. 3. Gegenüberstellung von *trans,trans*-Perhydro-dibenzo[*d, i*] [1,2,3,6,7,8]hexathiecin (links) und 1,6-*trans*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid (trikline Modifikation) (Huber-Buser & Dunitz, 1961).

stigen Sesselkonformation vor. Die Stellung der vicinalen S-Substituenten ist transdiaxial bezüglich des Cyclohexanrings.

Der Ersatz von CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Schwefelatome führt, obwohl die Konformationen im Grunde analog sind, bezüglich der transanularen H-H-Kontakte sowie den Bindungs- und Diederwinkeln zu charakteristischen Unterschieden zwischen Cyclodecan und dem hier beschriebenen Hexathiecanring.

Die intraanularen Wasserstoffatome (IIIz) weisen im 1,2,3,6,7,8-Hexathiecan einen Abstand von 2,3 Å gegenüber 1,8 Å (Huber-Buser & Dunitz, 1960) bzw. 2,05 Å (Mladeck & Nowacki, 1964) im Cyclodecan auf. Die sterisch ungünstigen intraanularen Wasserstoffatome in Position Iz entfallen im Hexathiecan (Fig. 3). Die Valenzwinkel im Zehnring weichen bis auf denjenigen an S(3) (Position des Typs I) kaum von den für diese Winkel üblichen Werten ab, wogegen im Cyclodecan alle Winkel aufgeweitet sind. Die Diederwinkel unterscheiden sich in beiden Ringsystemen. Der S-C-C-S-Diederwinkel beträgt 164°, der S-S-C-C-Diederwinkel 52°, der S-S-S-C-Diederwinkel 81° gegenüber 152, 56, 66° für die entsprechenden Diederwinkel im Cyclodecan (Fig. 4). Aus dieser Gegenüberstellung geht hervor, dass der Hexathiecanring weniger gespannt ist als der Cyclodecanring.

Der Einbau der Schwefelatome in den Zehnring macht diesen jedoch noch keinesfalls spannungsfrei. Auch in ihm muss die transanulare H-H-Wechselwirkung über ein gewisses Mass an Pitzer- und Bayer-Spannung vermindert werden. Dies zeigt unter anderem der Twist um die C-C-Bindung. Der Diederwinkel weicht um 16° von der idealen antiperiplanaren partiellen Konformation ab. Hierdurch werden die transanularen H-H-Abstände vergrößert. In die gleiche Richtung wirkt die Aufweitung des Winkels an S(3). Dieser Winkel ist mit 109,5° für S-S-S-Winkel verhältnismässig gross. Abrahams (1956) gibt einen mittleren S-S-S-Winkel von 106° an. Auch neuere Strukturanalysen zeigen einen kleineren Winkel als den Tetraederwinkel (z.B. Lee & Bryant, 1964).

Beim Vergleich der Diederwinkel der synklinalen partiellen Konformationen im Zehnring ist zu berücksichtigen, dass schon in einem Modell des 1,2,3,6,7,8-Hexathiecan ohne Kompensation der transanularen Wechselwirkungen der S-S-S-C-Diederwinkel > 60° und der S-S-C-C-Diederwinkel < 60° ist. Es wurde darauf hingewiesen (Pauling, 1949; Bergson, 1960, 1961), dass ein S-S-S-R-Diederwinkel in der Grössenordnung von 90° energetisch am günstigsten ist, da in diesem Falle die Abstossung zwischen *p*( $\pi$ )-Orbitalen an benachbarten S-Atomen ein Minimum besitzt. Nach Tuinstra (1967) sollte wegen der Abstossung der *p*( $\pi$ )-Orbitale übernächster Nachbarn eine kleine Abweichung von diesem Winkel energetisch noch vorteilhafter sein. Der von uns gefundene Diederwinkel von 81° kommt demnach dem Energieminimum recht nahe. Die R-S-S-S-R'-Kette liegt in der *cis*-Konfiguration vor (R und R' auf der gleichen Seite der S-S-S-Ebene).

Nach Abrahams (1956) sollte für diese Konfiguration der Diederwinkel > 90° sein. Unser Winkel steht mit 81° hierzu im Widerspruch. Genauso wie der eben diskutierte Diederwinkel liefert der S-S-C-C-Diederwinkel mit 52° keinen gravierenden Beitrag zur Pitzerspannung.

Der S-S-Abstand beträgt 2,054 Å und stimmt mit dem überein, der im rhomboedrischen Schwefel (S<sub>6</sub>) (2,057 Å, Donohue, Caron & Goldish, 1961), orthorhombischen Schwefel (S<sub>8</sub>) (2,048 Å bzw. 2,047 Å, Cooper, Bond & Abrahams, 1961; Caron & Donohue, 1965) und kürzlich im 1,2,3,4-Tetrathiadekalin (2,057 Å, Fehér, Klaeren & Linke, 1970, 1972) gefunden wurde. Dieser Abstand ist identisch mit dem, der von Huggins (1953) für eine S-S-Einfachbindung (2,053 Å) in S<sub>8</sub> berechnet wurde. Für den S(II)-S(II)-Einfachbindungsabstand werden von Pauling (1960)

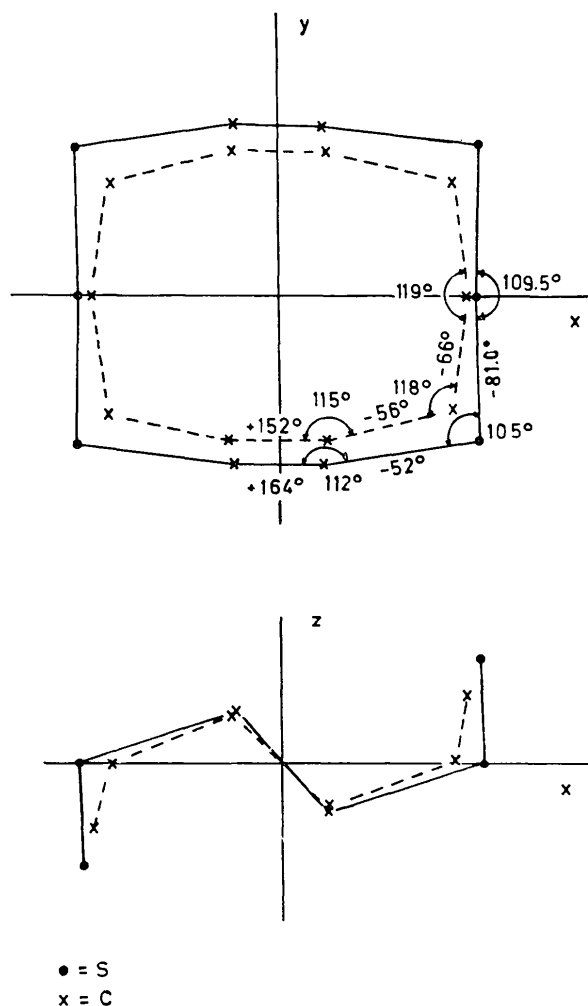


Fig. 4. Grundriss und Aufriss des Hexathiecan (durchgezogene Linien) und Cyclodecans (gestrichelte Linien). Die Darstellung des Cyclodecanrings wurde einer Arbeit von Dunitz & Venkatesan (1961) über das 1,6-*cis*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid entnommen. Die Bindungs- und Diederwinkel im Cyclodecan sind aus den relevanten Arbeiten von Dunitz *et al.* gemittelt.

2,08 Å und von Hordvik (1966) 2,10 Å angegeben. Ob S(II)–S(II)-Bindungslängen von 2,04–2,09 Å einen Doppelbindungsanteil [ $d(\pi)$ – $p(\pi)$ ] besitzen, wurde in der Vergangenheit immer wieder diskutiert (Powell & Eyring, 1943; Abrahams, 1955; Hordvik, 1966). Tatsache ist, dass die S(II)–S(II)-Bindungsabstände etwa von 2,0–2,1 Å variieren und offensichtlich ein Zusammenhang zwischen Diederwinkel und Bindungsabstand besteht (Hordvik, 1966). Ob man nun in unserem Fall (S–S: 2,054 Å) einen Doppelbindungsanteil postulieren soll, sei dahingelassen. Wir tendieren aber eher dazu, unsere S–S-Bindung als reine Einfachbindung zu beschreiben, vor allen Dingen, wenn wir den C–S-Bindungsabstand betrachten. Der C–S(II)-Einfachbindungsabstand liegt normalerweise bei 1,82 Å (*Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, 1965). Wir finden einen solchen von 1,86 Å, der sich signifikant von diesem unterscheidet. Würde man in diesem Falle nur den Bindungsabstand als ein Kriterium für einen Doppelbindungscharakter ansehen, dann müsste die C–S(II)-Bindung im Normalfall auch einen Doppelbindungsanteil aufweisen, was aber nicht sinnvoll ist.

Der bezüglich des S–C–C–S-Fragmentes beschriebene Twist um die C–C-Bindung im Zehnring bleibt natürlich nicht ohne Folgen auf die Konformation des Cyclohexanringes. Der Einbau der Atome C(1) und C(2) in den Hexathiecanring führt zu einer Abflachung der Sesselkonformation des Cyclohexanringes, wobei sich diese besonders an den Kondensationsstellen auswirkt. Diese Tatsache geht schon aus einer Betrachtung der Bindungswinkel im Cyclohexanring hervor. Während der Winkel an C(4) [bzw. C(5)] mit  $111^\circ$  demjenigen im 1,4-*trans*-Diaminocyclohexan-dihydrochlorid ( $110,7^\circ$ ) (Dunitz & Strickler, 1965) entspricht, sind die übrigen Winkel auf *ca.*  $113^\circ$  aufgeweitet. Noch besser kommt das vor allen Dingen bezüglich des unterschiedlichen Grades der Abflachung an den einzelnen Ringgliedern in den C–C–C–C-Diederwinkeln zum Ausdruck. Geht man von C(1) nach C(5), dann werden deren Beträge grösser ( $-46,3$ ;  $49,2$ ;  $-54,4$ ;  $56,4^\circ$ ). Der Twist um die C(4)–C(5)-Bindung ist mit  $56,4^\circ$  praktisch derselbe wie in dem zitierten Cyclohexanderivat ( $56,8^\circ$ ) (Dunitz & Strickler, 1965). Die beste Ebene durch den Cyclohexanring hat die Gleichung:  $-3,499x - 4,9367y + 6,8166z + 0,8514 = 0$  ( $x, y, z$  sind relative auf die kristallographischen Achsen bezogene Koordinaten). Die Abstände der Kohlenstoffatome von dieser Ebene sind:

|      |            |      |           |
|------|------------|------|-----------|
| C(1) | $-0,180$ Å | C(2) | $0,181$ Å |
| C(3) | $-0,216$   | C(6) | $0,213$   |
| C(4) | $0,250$    | C(5) | $-0,249$  |

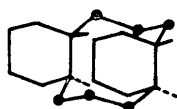


Fig. 5. Konfiguration des hypothetischen *trans,trans* Isomeren.

Die Abstände werden mit zunehmender Entfernung der Atome von den Ringverknüpfungsstellen grösser, worin sich auch widerspiegelt, dass die Abflachung des Ringes primär von der Torsion um C(1)–C(2) ausgeht. Eine weitergehende Torsion um die C(1)–C(2)-Bindung würde zwar die intraanularen H–H-Abstände im Zehnring vergrössern, den Cyclohexanring jedoch noch stärker spannen.

Die C–C-Abstände sind mit einer mittleren Länge von  $1,535$  Å normal. Die mittlere C–H-Bindungslänge ( $1,02$  Å) zeigt die für röntgenographisch ermittelte C–H-Abstände charakteristische Verkürzung.

Es sei darauf hingewiesen, dass prinzipiell beim *trans,trans*-Perhydrodibenzo[*d, i*] [1,2,3,6,7,8]hexathiecin noch eine azentrische isomere Verbindung möglich ist (Fig. 5), bei der einer der beiden Cyclohexanringe nicht in den Positionen III<sub>y</sub> sondern III<sub>z</sub> an den Zehnring gebunden ist. – Da bei der Synthese des *trans,trans*-Perhydro-dibenzo[*d, i*] [1,2,3,6,7,8] hexathiecin (Fehér & Degen, 1967) *trans*-Cyclohexan-1,2-dithiol eingesetzt wurde, können unter den angewendeten Reaktionsbedingungen nur *trans,trans*-Formen entstehen. – Das mögliche (racemische) *trans,trans*-Isomere jedoch wurde bis jetzt nicht gefunden. Ein Grund hierfür mag sein, dass aus sterischen Gründen der Zehnring eine grundsätzlich andere Konformation aufweisen müsste.

### Packung der Moleküle

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die kürzesten zwischenmolekularen Abstände. Diese sind ausnahmslos  $\geq$  der Summe der van der Waals'schen Radien der betreffenden Atome. Extrem kurze Kontaktabstände kommen nicht vor, so dass man wesentliche Einflüsse der Kristallpackung auf die gefundene Molekülkonformation ausschliessen kann.

Fig. 6 zeigt eine Projektion der Elementarzelle auf die (010)-Ebene. Die Moleküle packen in Säulen, die sich in Richtung der monoklinen *b*-Achse erstrecken. Innerhalb der Säulen werden die Moleküle über die Gittertranslation *b* ineinander übergeführt. Die kürzesten Kontaktabstände befinden sich nicht innerhalb der Säulen, sondern zwischen denselben. Von den in Tabelle 4 aufgeführten Kontaktabständen ist nur einer – H(42)···S(3) ( $1-x, -y, 1-z$ ):  $3,30$  Å – innerhalb der Säulen.

### Literatur

- ABRAHAMS, S. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 661–671.  
 ABRAHAMS, S. C. (1956). *Quart. Rev.* **10**, 407–436.  
 BERGSON, G. (1960). *Ark. Kem.* **16**, 315–326.  
 BERGSON, G. (1961). *Ark. Kem.* **18**, 409–434.  
 CARON, A. & DONOHUE, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 562–565.  
 COOPER, A. S., BOND, W. L. & ABRAHAMS, S. C. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1008.  
 DONOHUE, J., CARON, A. & GOLDISH, E. J. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3748–3751.

Tabelle 4. Kürzeste zwischenmolekulare Abstände zwischen den verschiedenen Atomtypen

| Atom in der<br>asymmetrischen<br>Einheit | Symmetriebezogenes<br>Atom | Symmetrieoperation  | Kontaktabstand in Å<br>(σ, in Einheiten der<br>letzten Stelle) |
|--|----------------------------|---|--|
| H(32)                                    | H(61)                      | $\frac{1}{2}+x \quad \frac{1}{2}-y \quad \frac{1}{2}+z$   | 2,50 (6)   |
| H(52)                                    | H(42)                      | $1-x \quad -y \quad -z$                                   | 2,54 (7)   |
| H(41)                                    | H(42)                      | $1-x \quad -y \quad -z$                                   | 2,56 (7)   |
| H(42)                                    | H(42)                      | $1-x \quad -y \quad -z$                                   | 2,59 (6)   |
| H(12)                                    | H(52)                      | $\frac{1}{2}-x \quad \frac{1}{2}+y \quad \frac{1}{2}-z$   | 2,60 (7)   |
| H(42)                                    | C(4)                       | $1-x \quad -y \quad -z$                                   | 2,91 (5)   |
| H(42)                                    | C(5)                       | $1-x \quad -y \quad -z$                                   | 3,15 (5)   |
| C(5)                                     | H(12)                      | $\frac{1}{2}-x \quad \frac{1}{2}+y \quad \frac{1}{2}-z$   | 3,16 (5)   |
| H(61)                                    | C(3)                       | $-\frac{1}{2}+x \quad \frac{1}{2}-y \quad -\frac{1}{2}+z$ | 3,16 (4)   |
| H(32)                                    | S(2)                       | $\frac{1}{2}-x \quad -\frac{1}{2}+y \quad \frac{1}{2}-z$  | 3,11 (5)   |
| H(32)                                    | S(3)                       | $\frac{1}{2}+x \quad \frac{1}{2}-y \quad -\frac{1}{2}+z$  | 3,15 (5)   |
| H(42)                                    | S(3)                       | $1-x \quad -y \quad 1-z$                                  | 3,30 (5)   |
| H(62)                                    | S(3)                       | $-\frac{1}{2}+x \quad \frac{1}{2}-y \quad -\frac{1}{2}+z$ | 3,30 (6)   |
| C(4)                                     | C(4)                       | $1-x \quad -y \quad -z$                                   | 3,51 (1)   |
| C(3)                                     | C(6)                       | $\frac{1}{2}+x \quad \frac{1}{2}-y \quad \frac{1}{2}+z$   | 3,70 (1)   |
| C(5)                                     | C(4)                       | $1-x \quad -y \quad -z$                                   | 3,85 (1)   |
| C(2)                                     | C(6)                       | $\frac{1}{2}+x \quad \frac{1}{2}-y \quad \frac{1}{2}+z$   | 3,86 (1)   |
| S(2)                                     | S(1)                       | $\frac{1}{2}+x \quad \frac{1}{2}-y \quad -\frac{1}{2}+z$  | 3,72 (1)   |
| Alle übrigen S-S-Kontaktabstände         |                            |   | > 4,0 Å  |
| C(3)                                     | S(2)                       | $\frac{1}{2}-x \quad -\frac{1}{2}+y \quad \frac{1}{2}-z$  | 3,86 (1)   |
| Alle übrigen C-S-Kontaktabstände         |                            |   | > 4,0 Å  |

- DUNITZ, J. D. & PRELOG, V. (1960). *Angew. Chem.* **72**, 896-902.
- DUNITZ, J. D. & STRICKLER, P. (1965). *Helv. Chim. Acta*, **48**, 1450-1456.
- DUNITZ, J. D. & VENKATESAN, K. (1961). *Helv. Chim. Acta*, **44**, 2033-2041.
- DUNITZ, J. D. & WEBER, H. P. (1964). *Helv. Chim. Acta*, **47**, 951-956.
- FEHÉR, F. & DEGEN, B. (1967). *Angew. Chem.* **79**, 689-690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **6**, 703.
- FEHÉR, F., KLAEREN, A. & LINKE, K. H. (1970). *Angew. Chem.* **82**, 882-883; *Angew. Chem. Int. Ed.* **9**, 895-896.
- FEHÉR, F., KLAEREN, A. & LINKE, K.-H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 534-537.
- HECHTFISCHER, S., STEIGEMANN, W. & HOPPE, W. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1713-1722.
- HOPPE, W., GASSMANN, J. & ZECHMEISTER, K. (1970). *Crystallographic Computing*. Herausgeber F. R. AHMED. S. 26. Copenhagen: Munksgaard.
- HOPPE, W., HECHTFISCHER, S. & ZECHMEISTER, K. (1969). *Z. Kristallogr.* **128**, 441-442.
- HORDVIK, A. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 1885-1891.
- HUBER-BUSER, E. & DUNITZ, J. D. (1960). *Helv. Chim. Acta*, **43**, 760-768.
- HUBER-BUSER, E. & DUNITZ, J. D. (1961). *Helv. Chim. Acta*, **44**, 2027-2033.
- HUBER-BUSER, E. & DUNITZ, J. D. (1966). *Helv. Chim. Acta*, **49**, 1821-1827.
- HUBER-BUSER, E., DUNITZ, J. D. & VENKATESAN, K. (1961). *Proc. Chem. Soc.* S. 463.
- HUGGINS, M. L. (1953). *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 4126-4133.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- LEE, J. D. & BRYANT, M. W. R. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2094-2101; 2497-2504.
- LEMMER, F., FEHÉR, F., GIEREN, A., HECHTFISCHER, S. & HOPPE, W. (1970). *Angew. Chem.* **82**, 319-320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **9**, 313-314.

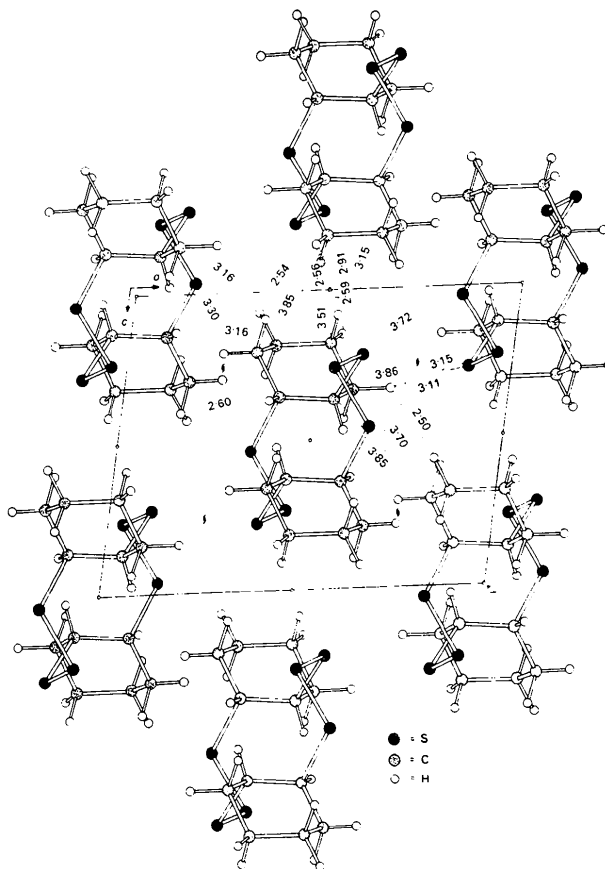


Fig. 6. Projektion der Elementarzelle auf die (010)-Ebene. Die kürzesten van der Waals'schen Abstände zwischen den Säulen sind eingetragen.



- MLADECK, M. H. & NOWACKI, W. (1964). *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1280–1285.
- NOWACKI, W. & MLADECK, M. H. (1961). *Chimia*, **15**, 531–532.
- PAULING, L. (1949). *Proc. Natl. Acad. Sci. Wash.*, **35**, 495–499.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. 3rd ed. S. 224. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- POWELL, R. E. & EYRING, H. (1943). *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 648–654.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- STEWART, J. M. (1967). Crystal Structure Calculations System, X-RAY-67. Computer Science Center, Univ. of Maryland, and Research Computer Laboratory, Univ. of Washington.
- Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Supplement 1956–1959* (1965). S. 22s. London: The Chemical Society.
- TUINSTRÄ, F. (1967). *Structural Aspects of the Allotropy of Sulphur and Other Divalent Elements*, S. 26. Delft: Uitgeverij Waltman.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 2141

## The Crystal Structure of Rubidium Tetrachromate, $\text{Rb}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$

BY PERCY LÖFGREN

*Institute of Inorganic and Physical Chemistry, University of Stockholm, Box 6801, S-113 86 Stockholm, Sweden*

(Received 6 April 1973; accepted 29 April 1973)

The crystal structure has been determined and refined to a final  $R$  value of 0.038 from 2089 independent reflexions registered with a diffractometer (Mo  $K\alpha$  radiation). The space group is  $P2_1/c$  (No. 14) with cell constants  $a = 17.624$  (2),  $b = 7.688$  (2),  $c = 9.492$  (2) Å,  $\beta = 91.95^\circ$  (1),  $V = 1285$  Å<sup>3</sup>, and  $Z = 4$ . The structure contains  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$  ions composed of four  $\text{CrO}_4$  tetrahedra joined by shared corners. The Cr–O (bridge) distances are in the range 1.691–1.846 Å, mean value 1.77 Å. They are significantly longer than the Cr–O (non-bridging) distances, ranging from 1.576–1.621 Å, mean value 1.61 Å. The Cr–O–Cr angles exhibit great variation: 147.2, 139.3, and 120.5°. The two crystallographically independent rubidium ions are each irregularly coordinated to eleven oxygen atoms with Rb–O distances in the range 2.88–3.47 Å. The Cr–O distances and the conformation of the  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$  ions are compared with those observed in other related chromium compounds.

### Introduction

Chromium oxides and chromates have long been studied at this Institute. A review of the early work in this field has been given by Wilhelmi (1966a). Subsequent studies within this program by the present author have been concerned with the crystal structures of various polychromates. The conditions of formation of the alkali polychromates have been thoroughly analysed by Schreinemakers & Filippo (1906). The methods described by these authors were adapted to the preparation of rubidium polychromates. The results of crystal-structure studies on two modifications of  $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $C2/c$  and  $P2_1/n$  respectively) have been described in previous articles (Löfgren & Waltersson, 1971; Löfgren, 1971a). A preliminary note on the crystal structures of  $\text{Rb}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$  and  $\text{Rb}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$  has also been published (Löfgren, 1971b).

### Experimental

Rubidium tetrachromate was prepared by adding 55 g chromium trioxide to a hot solution containing 2.7 g rubidium dichromate in 45 ml water. Dark red prismatic crystals were obtained by fractional crystalliza-

tion at room temperature. The main part of the mother liquor was removed from the crystals by treatment on an unglazed clay plate. Washing with water or diluted  $\text{CrO}_3$  solutions is excluded because of the limited area of stability for  $\text{Rb}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$  in the three-component system.

The amount of chromium in the samples was determined by titration with thiosulphate. The percentage by weight of chromium found in different fractions was in the range  $36.4 \pm 0.2$  (calculated value 35.4). The density of the compound was determined from the loss of weight in diethyl phthalate, with a technique developed by Hörlin, Kihlberg & Niklewski. The observed density  $3.01 \pm 0.01$  g cm<sup>-3</sup> is in good agreement with the calculated value 3.033 g cm<sup>-3</sup> for four formula units per cell. The deviations of the observed values for the chromium content and the density from the calculated values obviously arise from the difficulties in totally removing the mother liquor from the crystals.

The powder photographs were taken in a Guinier-Hägg focusing camera with Cu  $K\alpha_1$  radiation,  $\lambda = 1.54050$  Å, and potassium chloride,  $a(20^\circ\text{C}) = 6.2919$  Å as an internal standard. The refinement of the cell parameters (*cf.* Table 1) was performed by the method of least squares. The powder pattern is listed in Table 2.