

**Beiträge zur Chemie des Schwefels.**  
**CXVII.\* Kristall- und Molekülstruktur von 7,8,9,16,17,18-**  
**Hexathiadispiro[5.3.5.3]octadecan**

VON FRANZ FEHÉR UND BERNWARD ENGELEN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstrasse 6, D-5000 Köln 41, Bundesrepublik Deutschland*

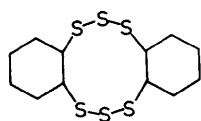
(Eingegangen an 19. Oktober 1978; angenommen am 9. April 1979)

**Abstract**

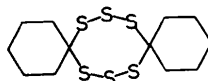
$C_{12}H_{20}S_6$ , monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $D_m = 1.446$ ,  $D_x = 1.448 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $a = 9.265 (5)$ ,  $b = 6.638 (3)$ ,  $c = 27.084 (20) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101.05 (10)^\circ$ . The structure was solved by direct methods and refined by Fourier and least-squares methods. All H atoms were located. The final  $R$  is 4.8% for the 1923 observed reflexions. The eight-membered ring has a conformation analogous to that of *cyclo*-octasulfur. The symmetry of the molecule is 2. The C–S and S–S bond lengths are indicative of single bonding.

**Einleitung**

Nach der Synthese des *trans,trans*-Perhydrodibenzo- $[d,i][1,2,3,6,7,8]$ hexathiecin (I) (Fehér & Degen, 1967), über dessen Molekül- und Kristallstruktur wir berichteten (Lemmer, Fehér, Gieren, Hechtfisher & Hoppe, 1970, 1973), konnten wir im Rahmen unserer Arbeiten über heterocyclische Schwefel-Kohlenstoffverbindungen inzwischen auch das zu (I) isomere 7,8,9,16,17,18-Hexathiadispiro[5.3.5.3]octadecan (II) erhalten (Fehér & Glinka, 1979).



(I)



(II)

Aus der Darstellungsmethode sowie den Massen- und NMR-Spektren ergab sich die in (II) angegebene tricyclische Struktur. Aussagen über den konformativen Aufbau der Ringsysteme konnten anhand der vorliegenden Spektren nicht gemacht werden. Da

derartige Aussagen, insbesondere solche über die Konformation des achtgliedrigen Hexathiocanringes, von grossem Interesse waren, wurde an einem Einkristall von (II) eine dreidimensionale röntgenographische Strukturanalyse durchgeführt, über deren Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit berichtet werden soll.

**Experimentelles**

Einkristalle von (II) konnten aus Diäthyläther in Form farbloser Platten oder Säulen erhalten werden. Die kristallographischen Daten wurden zunächst aus Präzessionsaufnahmen bestimmt und dann über Einkristall-Diffraktometerdaten verfeinert. Zur Strukturbestimmung wurden an einem  $0,2 \times 0,26 \times 0,4$  mm grossen Kristall unter Verwendung von Mo  $K\alpha$ -Strahlung (Nb-Filter,  $\mu = 0,822 \text{ mm}^{-1}$ ) die Intensitäten von 2207 symmetrieunabhängigen Reflexen bis  $\theta = 30^\circ$  auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED der Fa. Siemens, †  $\theta$ - $2\theta$ -Abtastung, 5-Wert-Messung) vermessen. 284 Reflexe wurden als nicht beobachtet eingestuft ( $I \leq 2\sigma_I$ ). Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

**Bestimmung und Verfeinerung der Struktur**

Die Struktur von (II) wurde auf direktem Wege gelöst. Die dazu erforderlichen Berechnungen wurden teils mit eigenen Programmen, teils mit einer modifizierten Version des XRAY 67 Systems (Stewart, 1967; Hoppe, Gassmann & Zechmeister, 1970) auf den Rechenanlagen IBM 360/75 bzw. IBM 370/165 des Zentralinstituts für Angewandte Mathematik der Kernforschungsanlage Jülich durchgeführt. Unter Verwendung des Programms PHASDT (Hoppe, Gassmann & Zechmeister, 1970) konnten die Vorzeichen der 200 grössten normierten Strukturfaktoren bestimmt werden. Eine damit berechnete *E*-Fourier-Synthese zeigte

† Der Fa. Siemens danken wir für die Bereitstellung eines automatischen Vierkreis-Diffraktometers.

\* Teil CXVI: Fehér & Engelen (1979).

alle Schwefel- und 6 der 12 Kohlenstoffatome. Eine dreidimensionale Fourier-Synthese mit den, über die Lagen der sechs S-Atome phasierten, 1923 beobachteten Reflexen lieferte die Koordinaten aller Atome (ausser H). Die Struktur wurde zunächst über sukzessive Fourier-Synthesen und dann nach der Methode der Kleinsten Quadrate (volle Matrix) zuerst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturfaktoren bis zu einem  $R$ -Wert ( $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ ) von 6,9% für die beobachteten Reflexe verfeinert. Die Atomformfaktoren für neutralen Kohlenstoff und Schwefel wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen.

In einer in diesem Stadium berechneten Differenz-Fourier-Synthese konnten 20 der 26 höchsten Maxima (Peakhöhe 2,4–1,3% der Schwefelatome) den 20 Wasserstoffatomen zugeordnet werden. Die Verfeinerung mit den Wasserstoffatomen (S und C anisotrop, H isotrop, Einheitsgewichte) konvergierte bei einem  $R$ -Wert von 4,8% für die 1923 beobachteten Reflexe. Von der im XRAY-System vorgesehenen, gesonderten Behandlung der nicht beobachteten Reflexe wurde Gebrauch gemacht. Die Atomformfaktoren für Wasserstoff stammen von Stewart, Davidson & Simpson (1965). Im letzten Zyklus der Verfeinerung betrug die Änderung der Parameter im Mittel 0,08 von der jeweiligen Standardabweichung.

Die im letzten Zyklus der Verfeinerung erhaltenen Atomparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Bindungslängen und -winkel sowie die Diederwinkel sind – über die 2-Symmetrie des Moleküls gemittelt – der schematischen Darstellung des Moleküls in Fig. 1 zu entnehmen.\*

\* Listen der Strukturparameter, anisotropen Temperaturparameter, Bindungslängen und -winkel, sowie der Diederwinkel sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34391: 18 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

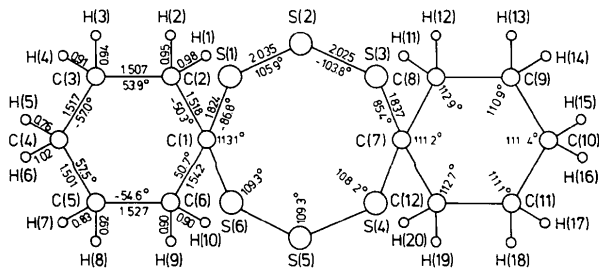


Fig. 1. Schematische Darstellung des Moleküls. Die Bindungslängen (Å) und -winkel (°) sind entsprechend der 2-Symmetrie des Moleküls gemittelt. Die Diederwinkel im 6- und 8-Ring sind angegeben. Die gemittelten Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel betragen: S–S: 0,003; S–C: 0,006; C–C: 0,012; C–H: 0,065 Å; S–S–S: 0,11; S–S–C: 0,21; S–C–S: 0,33; S–C–C: 0,42; C–C–C: 0,65°. Die Standardabweichungen der Diederwinkel sind  $< 1,2^\circ$ .

## Diskussion der Molekülstruktur

Den sterischen Aufbau des Moleküls vermittelt Fig. 2. Die Strukturuntersuchung bestätigte die angenommene tricyclische Struktur des Moleküls. Der achthgliedrige Schwefel-Kohlenstoffring ist gewellt (Kronenform). Die Cyclohexanringe sind beide oberhalb der Ebene des Hexathiocanringes angeordnet. Das Molekül besitzt bezüglich der zur Ebene des achthgliedrigen Ringes senkrechten Achse 2-Symmetrie, die jedoch nicht kristallographischer Natur ist.

Obwohl die hier ermittelten Strukturparameter teilweise signifikant von der 2-Symmetrie abweichen, sind diese Abweichungen immer noch so gering, dass die postulierte Symmetrieeigenschaft als gegeben angesehen werden kann. Eine Analyse der in Tabelle 2 zusammengestellten, kleinsten intermolekularen Atom-

Tabelle 1. *Relative Atomkoordinaten (für S und C mit  $10^4$ , für H mit  $10^3$  multipliziert) und isotrope Temperaturfaktoren B*

In Klammern ist der mittlere Fehler  $\sigma$  angegeben.

	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
S(1)	2516 (2)	2420 (3)	3552 (1)	4,8 (1)
S(2)	3436 (2)	5054 (3)	3376 (1)	5,0 (1)
S(3)	4670 (2)	4497 (3)	2849 (1)	4,7 (1)
S(4)	7270 (2)	2083 (2)	3429 (1)	4,7 (1)
S(5)	6852 (2)	1963 (3)	4136 (1)	4,7 (1)
S(6)	5122 (2)	118 (3)	4148 (1)	5,5 (1)
C(1)	3478 (6)	1639 (9)	4169 (2)	3,8 (3)
C(2)	3785 (7)	3351 (10)	4549 (3)	4,3 (3)
C(3)	2401 (9)	4264 (11)	4662 (4)	5,3 (3)
C(4)	1443 (10)	2684 (14)	4843 (4)	6,0 (3)
C(5)	1065 (9)	1023 (13)	4466 (4)	5,6 (3)
C(6)	2452 (9)	75 (10)	4343 (4)	5,0 (3)
C(7)	6622 (6)	4519 (9)	3149 (2)	3,9 (3)
C(8)	7390 (8)	4679 (12)	2693 (3)	4,7 (3)
C(9)	9031 (8)	5180 (13)	2840 (4)	5,6 (3)
C(10)	9273 (10)	6997 (15)	3177 (4)	6,4 (3)
C(11)	8622 (8)	6689 (12)	3646 (3)	5,5 (3)
C(12)	6990 (7)	6275 (10)	3509 (3)	4,5 (3)
H(1)	428 (5)	418 (8)	439 (2)	3 (1)
H(2)	459 (6)	269 (10)	479 (2)	5 (2)
H(3)	274 (6)	523 (10)	493 (2)	4 (1)
H(4)	189 (7)	481 (11)	436 (3)	6 (2)
H(5)	69 (7)	328 (12)	485 (3)	7 (2)
H(6)	195 (6)	216 (9)	515 (2)	4 (2)
H(7)	60 (7)	21 (10)	457 (3)	5 (2)
H(8)	56 (7)	143 (11)	413 (3)	7 (2)
H(9)	227 (6)	-90 (10)	408 (2)	5 (2)
H(10)	304 (7)	-43 (10)	461 (3)	5 (2)
H(11)	734 (7)	356 (10)	254 (3)	5 (2)
H(12)	683 (6)	565 (10)	250 (2)	5 (2)
H(13)	938 (6)	538 (9)	257 (2)	4 (1)
H(14)	934 (8)	404 (11)	298 (3)	7 (2)
H(15)	1004 (7)	706 (12)	326 (3)	6 (2)
H(16)	849 (7)	795 (11)	292 (3)	7 (2)
H(17)	865 (7)	787 (11)	383 (3)	5 (2)
H(18)	900 (6)	546 (10)	383 (2)	4 (1)
H(19)	645 (7)	569 (10)	380 (3)	7 (2)
H(20)	639 (6)	713 (10)	330 (2)	5 (2)

abstände zeigt, dass die, wenn auch geringen, zwischenmolekularen Kontakte nicht über das gesamte Molekül statistisch verteilt sind, sondern vorwiegend an der bezüglich der angenommenen 2-Symmetrie 'asymmetrischen Einheit' [C(1) bis C(6), S(4), S(5), S(6)] des Moleküls wirksam werden. Diese Unterschiede in den Packungsdichten können einerseits zu Verzerrungen der Molekülstruktur führen, durch die die 2-Symmetrie partiell gestört oder aufgehoben wird, und andererseits die im Molekülverband ohnehin schon unterschiedliche Beweglichkeit der einzelnen Molekülteile beeinflussen, wodurch die Schwingungsamplituden der verschiedenen Atome und damit die Bindungslängen und -winkel verändert werden (Busing & Levy, 1964; Dobler, Dunitz & Mugnoli, 1966; Bürgi & Dunitz, 1968). Es kann somit angenommen werden, dass für ein einzelnes Molekül von (II) die exakt 2-symmetrische Konformation zumindest ein lokales Minimum der Potentialenergie darstellt. Ob diese Konformation einem absoluten Energieminimum entspricht, sei dahingestellt.

Der achtgliedrige Schwefel-Kohlenstoffring hat eine Geometrie mit ausschliesslich schief gestaffelten partiellen Konformationen. Seine Konformation entspricht in etwa derjenigen, die von Abrahams (1955) für den orthorhombischen Schwefel ( $S_8$ ) und von verschiedenen anderen Autoren (Weiss, 1960; Linke, Kalker, Engelen & Lex, 1974; Linke, Skupin, Lex & Engelen, 1973; Sass & Donohue, 1958) für achtgliedrige Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen gefunden wurde, bzw. der des *trans-syn-trans*-1,2,5,6-Tetrabromocyclooctans (Ferguson, MacNicol, Oberhansli, Raphael & Zabkiewicz, 1968). Der gewellte Hexathiocanring besitzt *mm*2-Symmetrie, wobei die Atome S(1), S(3), S(4), S(6) auf 0,02 Å genau eben angeordnet sind und ein Rechteck bilden (Abweichungen weniger als  $1^\circ$ ).

Obwohl durch den Einbau der beiden Kohlenstoffatome in den  $S_8$ -Ring des *cyclo*-Octaschwefels dessen Konformation nicht grundsätzlich geändert wird, ergeben sich im Vergleich der beiden Ringsysteme doch einige topographische Unterschiede. So sind die Diederwinkel an den S—S-Bindungen mit  $105^\circ$  (im Mittel) um

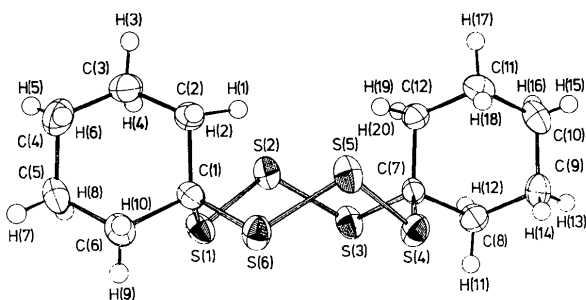


Fig. 2. Räumliche Darstellung des Moleküls. Die eingezeichneten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% für die S- und C-Atome. Die H-Atome wurden mit festen Radien versehen.

Tabelle 2. Kürzeste zwischenmolekulare Abstände  $D_z$  (Å) zwischen den verschiedenen Atomtypen

In Klammern sind die Standardabweichungen angegeben. A1 ist das Atom der asymmetrischen Einheit, A2 das symmetriebezogene Atom.

A1	A2	Symmetrieoperationen			$D_z$
S(3)	S(3)	$1-x$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$	3,93 (1)
S(3)	S(4)	$1-x$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$	3,97 (1)
S(2)	S(6)	$x$	$1+y$	$z$	4,10 (1)
Alle übrigen S—S-Kontaktabstände					>4,5
S(6)	C(12)	$x$	$-1+y$	$z$	3,69 (1)
S(4)	C(11)	$x$	$-1+y$	$z$	3,80 (1)
S(4)	C(12)	$x$	$1+y$	$z$	3,87 (1)
S(5)	C(5)	$1+x$	$y$	$z$	3,88 (1)
S(1)	C(9)	$-1+x$	$y$	$z$	3,89 (1)
Alle übrigen S—C-Kontaktabstände					>3,9
C(2)	C(2)	$1-x$	$1-y$	$1-z$	3,71 (1)
C(3)	C(6)	$x$	$1+y$	$z$	3,96 (1)
Alle übrigen C—C-Kontaktabstände					>4,0
S(3)	H(82)	$1-x$	$-\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$	2,98 (6)
S(5)	H(31)	$1-x$	$1-y$	$1-z$	3,11 (6)
S(4)	H(111)	$x$	$-1+y$	$z$	3,18 (7)
S(1)	H(92)	$-1+x$	$y$	$z$	3,23 (7)
S(1)	H(82)	$1-x$	$-\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$	3,24 (7)
Alle übrigen S—H-Kontaktabstände					>3,3
C(4)	H(51)	$-x$	$-y$	$1-z$	3,31 (7)
C(5)	H(111)	$-1+x$	$-1+y$	$z$	3,31 (7)
Alle übrigen C—H-Kontaktabstände					>3,3
H(51)	H(51)	$-x$	$-y$	$1-z$	2,76 (10)
Alle übrigen H—H-Kontaktabstände					>2,8

ca  $6^\circ$  grösser und an den S—C-Bindungen mit  $86^\circ$  um ca  $13^\circ$  kleiner als im  $S_8$  ( $98,7^\circ$ ; Cooper, Bond & Abrahams, 1961). Entsprechend ist der Hexathiocanring gegenüber dem *cyclo*-Octaschwefel aus der idealen Kronenform in Richtung der beiden Kohlenstoffatome gestreckt.

Es liegt zunächst nahe, den Grund für diese Streckung allein in der Abstoßung der beiden intraannularen Wasserstoffatome H(1) und H(19) (Fig. 2) zu suchen, da diese bei idealer Kronenform des Hexathiocanringes nach dem Modell nur ca 0,5 Å voneinander entfernt wären. Der hier gefundene, relativ grosse Abstand von H(1) und H(19) der mit 2,98 Å um ca 0,6 Å grösser ist als die Summe der van der Waalschen Radien, spricht jedoch ebenso wie die Aufweitung der S—C—S-Bindungswinkel an C(1) und C(7) auf  $113,08^\circ$  gegen diese These. Die Kompensation der transannularen H—H-Kontakte ist zweifellos unumgänglich. Die dazu erforderliche Streckung des Ringes ist jedoch schon wegen der Kompensation der S—H-Kontakte zwischen den intraannularen Wasserstoffatomen H(1) und H(19) einerseits und den beiden Schwefelatomen S(2) und S(5) andererseits und möglicherweise auch wegen der Abstoßung der beiden *syn*-axialen, freien Elektronenpaare (Bushweller, 1969; Eliel, 1972; Bruce & Bradbury, 1968) an den zu C(1) bzw. C(7)

geminalen Schwefelatomen S(1) und S(6) bzw. S(3) und S(4) notwendig. Diese Abstossung sollte in der idealen Kronenform wesentlich stärker sein als in einer Twist- oder twistähnlichen Konformation. Da ein Ausweichen in eine Twistkonformation aus sterischen Gründen bei (II) nicht möglich ist, könnte die Abstossung der *syn*-axialen freien Elektronenpaare hier über entsprechende Bindungs- und Diederwinkeldeformationen kompensiert werden. Die Folge würde dann die bei (II) gefundene Streckung des achteckigen Ringes in Richtung der beiden Kohlenstoffatome C(1) und C(7) sowie die Aufweitung der S–C–S-Bindungswinkel auf  $113,08^\circ$  sein. Dabei wird die Deformation der Bindungstetraeder an C(1) und C(7)\* durch die nach dem Modell erforderliche Kompensation der intraannularen S–H-Kontakte noch verstärkt. Nicht verändert werden durch die Streckung des Hexathiocanringes die Bindungswinkel an den Schwefelatomen, die mit einem Mittel von  $108,9^\circ$  nur um  $1^\circ$  grösser sind als der mittlere S–S–S-Bindungswinkel im  $S_8$  [ $107,9^\circ$  (Abrahams, 1955) bzw.  $107,6^\circ$  (Cooper, Bond & Abrahams, 1961)].

Die beiden, mit dem Hexathiocanring in 1,5-Stellung (spiro-) verknüpften, Cyclohexanringe liegen in der energetisch günstigen Sesselkonformation vor. Beide Carbocyclen sind ein wenig aus der vollen synklinalen Konformation abgeflacht,\* was auf den Einbau der Atome C(1) und C(7) in den Hexathiocanring zurückzuführen ist. Insbesondere die Deformation der Bindungstetraeder an C(1) und C(7) sowie die intramolekularen S–H- und S–C-Kontakte sollten für diese Abflachung verantwortlich sein. Gemäss diesen Vorstellungen ist die Abflachung, verbunden mit einer Bindungsaufweitung an den Atomen C(2) und C(6) bzw. C(8) und C(12), an den Ringverknüpfungsstellen am stärksten.

Legt man für die Cyclohexanringe die Sesselform und für den Hexathiocanring die Kronenform des *cyclo*-Octaschwefels zugrunde so lässt sich feststellen, dass die genannten Bindungs- und Diederwinkeldeformationen zwar die Geometrie des Moleküls beeinflussen, aber vom energetischen Standpunkt aus immer noch so gering sind, dass sie keine gravierenden Beiträge zur Baeyer- und Pitzerspaltung liefern sollten (Pauling, 1949; Calvin, 1954; Bergson, 1960, 1961; Tuinstra, 1967; Steudel, 1975). Das gleiche gilt, mit gewissen Einschränkungen (Laur, 1972), für die partiellen Konformationen der Typen S–S–C–C, S–S–C–S und S–C–C–C an den Ringverknüpfungsstellen C(1) und C(7), da auch diese Konformationen mehr oder weniger voll gestaffelt sind. Im Einklang damit steht das Verhalten der Substanz, die selbst bei Zimmertemperatur über mehrere Monate unzersetzt haltbar ist.

Die S–S-Bindungslängen im Hexathiocanring betragen, über die 2-Symmetrie gemittelt, 2,025 bzw.

2,035 Å. Sie entsprechen in etwa denjenigen im Perchlordimethyltrisulfid (2,030 bzw. 2,036 Å; Berthold, 1961), Diphenyldisulfid (2,030 Å; Lee & Bryant, 1969a) und im Dibenzylidisulfid (2,020 Å; Lee & Bryant, 1969b). Sie sind deutlich kleiner als die S–S-Bindungslängen im orthorhombischen Schwefel (2,048 bzw. 2,047 Å; Cooper, Bond & Abrahams, 1961; Caron & Donohue, 1965). Für den S<sup>II</sup>–S<sup>II</sup>-Einfachbindungsabstand werden von Huggins (1953) und Pauling (1960) 2,08 Å und von Hordvik (1966) 2,10 Å angegeben. Die hier gefundenen, vergleichsweise kurzen Abstände sollten demnach auf einen Doppelbindungsanteil [ $d(\pi)$ – $p(\pi)$ ] der S–S-Bindung hindeuten (Abrahams, 1955; Pauling, 1960; Cilento, 1960; Kruczkowski, 1964; Rahman, Safe & Taylor, 1970). Der  $\pi$ -Bindungsanteil würde sich nach Hordvik (1966) zu 0,33 bzw. 0,37 berechnen. Über die Ursache dieser Bindungsverkürzung, die umso erstaunlicher ist, da sie einer Kompensation der transannularen H–H- bzw. S–H-Kontakte entgegenwirkt, kann hier nichts ausgesagt werden. Zwar besteht ein Zusammenhang zwischen den R–S–S–R-Diederwinkeln und den S–S-Bindungslängen (Hordvik, 1966), doch ist das Minimum des S–S-Abstandes nach Hordvik (1966) bei einem Diederwinkel von  $90^\circ$  zu erwarten, während die hier gefundenen Diederwinkel von *ca*  $105^\circ$  zu Bindungslängen von 2,05 Å führen sollten. Im Gegensatz zu den S–S-Abständen sind die S–C-Bindungslängen mit 1,824 bzw. 1,837 Å eher etwas grösser als der C–S<sup>II</sup>-Einfachbindungsabstand von 1,82 Å (Abrahams, 1956; Rahman, Safe & Taylor, 1970). Sie entsprechen den im Perfluordimethylmono- und disulfid (1,824 Å; Bowen, 1954) bzw. im Dibenzylidisulfid (1,84 Å; Lee & Bryant, 1969b) gefundenen S–C-Abständen. Die C–C-Bindungslängen sind normal. Der mittlere C–H-Bindungsabstand (0,91 Å) zeigt die für röntgenographisch ermittelte C–H-Abstände charakteristische Verkürzung.

### Packung der Moleküle

Die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle ist in Fig. 3 in stereoskopischer Darstellung wiedergegeben. Die Moleküle sind in Richtung der monoklinen Achse des Kristalls zu Säulen mit jeweils parallel liegenden Hexathiocanringen gepackt. Innerhalb der Säulen werden die Moleküle über die Gittertranslation

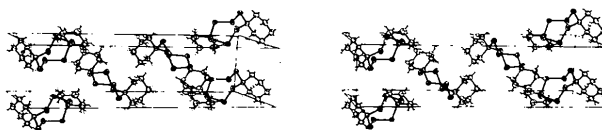


Fig. 3. Räumliche Darstellung der vier Moleküle der Elementarzelle in Stereoprojektion. Angrenzende Moleküle sind mitgezichnet. Symmetriezentrum bei  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ .

\* Siehe Fussnote S. 1854.

b ineinander übergeführt. Die kürzesten intermolekularen Atomabstände befinden sich nicht innerhalb der Säulen, sondern zwischen denselben. Wie Tabelle 2 zeigt, sind sie mit einer Ausnahme –  $S(3) \cdots H(82)$  ( $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ): 2,98 Å – nicht wesentlich kleiner als die Summe der van der Waalsschen Radien der betreffenden Atome. Extrem kurze Kontaktabstände sind nicht vorhanden, so dass wesentliche, über das oben beschriebene Mass hinausgehende, Einflüsse der Kristallpackung auf die hier gefundene Molekülgeometrie auszuschliessen sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für eine finanzielle Unterstützung gedankt.

#### Literatur

- ABRAHAMS, S. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 661–671.  
 ABRAHAMS, S. C. (1956). *Q. Rev. Chem. Soc.* **10**, 407–436.  
 BERGSON, G. (1960). *Ark. Kemi*, **16**, 315–326.  
 BERGSON, G. (1961). *Ark. Kemi*, **18**, 409–434.  
 BERTHOLD, H. J. (1961). *Z. Kristallogr.* **116**, 290–313.  
 BOWEN, H. J. M. (1954). *Trans. Faraday Soc.* **50**, 452–463.  
 BRUCE, T. C. & BRADBURY, W. C. (1968). *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3808–3812.  
 BÜRGI, H. B. & DUNITZ, J. D. (1968). *Helv. Chim. Acta*, **51**, 1514–1526.  
 BUSHWELLER, C. H. (1969). *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6019–6024.  
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 142–146.  
 CALVIN, M. (1954). *Fed. Proc. Fed. Am. Soc. Exp. Biol.* **13**, 697–711.  
 CARON, A. & DONOHUE, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 562–565.  
 CILENTO, G. (1960). *Chem. Rev.* **60**, 147–167.  
 COOPER, A. S., BOND, W. L. & ABRAHAMS, S. C. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1008.  
 DOBLER, M., DUNITZ, J. D. & MUGNOLI, A. (1966). *Helv. Chim. Acta*, **49**, 2492–2502.  
 ELIEL, E. L. (1972). *Angew. Chem.* **84**, 779–791.  
 FEHÉR, F. & DEGEN, B. (1967). *Angew. Chem.* **79**, 689–690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 703.  
 FEHÉR, F. & ENGELEN, B. (1979). *Z. Naturforsch. Teil B*, **34**, 426–430.  
 FEHÉR, F. & GLINKA, K. (1979). *Z. Naturforsch.* Im Druck.  
 FERGUSON, G., MACNICOL, D. D., OBERHANSLI, W., RAPHAEL, R. A. & ZABKIEWICZ, J. A. (1968). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* S. 103–104.  
 HOPPE, W., GASSMANN, J. & ZECHMEISTER, K. (1970). *Crystallographic Computing*, herausgegeben von F. R. AHMED, S. 26. Copenhagen: Munksgaard.  
 HORDVIK, A. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 1885–1891.  
 HUGGINS, M. L. (1953). *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4126–4133.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 KRUCZKOWSKI, R. L. (1964). *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3617–3621.  
 LAUR, P. H. (1972). *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, Bd. III, herausgegeben von A. SENNING, S. 149. New York: Dekker.  
 LEE, J. D. & BRYANT, M. W. R. (1969a). *Acta Cryst.* **B25**, 2094–2101.  
 LEE, J. D. & BRYANT, M. W. R. (1969b). *Acta Cryst.* **B25**, 2497–2504.  
 LEMMER, F., FEHÉR, F., GIEREN, A., HECHTFISCHER, S. & HOPPE, W. (1970). *Angew. Chem.* **82**, 319–320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9**, 313–314.  
 LEMMER, F., FEHÉR, F., GIEREN, A., HECHTFISCHER, S. & HOPPE, W. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2133–2141.  
 LINKE, K.-H., KALKER, G., ENGELEN, B. & LEX, J. (1974). *Z. Naturforsch. Teil B*, **29**, 130–131.  
 LINKE, K.-H., SKUPIN, D., LEX, J. & ENGELEN, B. (1973). *Angew. Chem.* **85**, 143; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 148–149.  
 PAULING, L. (1949). *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **35**, 495–499.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., S. 224. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
 RAHMAN, R., SAFE, S. & TAYLOR, A. (1970). *Q. Rev. Chem. Soc.* **24**, 208–237.  
 SASS, R. L. & DONOHUE, J. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 497–504.  
 STEUDEL, R. (1975). *Angew. Chem.* **87**, 683–692.  
 STEWART, J. M. (1967). The XRAY 67 system. Tech. Rep. TR-67-58. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.  
 TUINSTRAS, F. (1967). *Structural Aspects of the Allotropy of Sulfur and Other Divalent Elements*, S. 26. Delft: Uitgeverij Waltmann.  
 WEISS, J. (1960). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **305**, 190–197.