

at two different positions to instances where the whole group was totally disordered. The low *R* achieved in this work indicates that the model used describes adequately the disorder present in this structure.

Ring C(1)···C(6) subtends a dihedral angle of 60 (1)° with ring C(7)···C(12) and 30 (1)° with ring C(13)···C(18), whilst the latter two rings subtend a dihedral angle of 33 (1)° between them. Ring N(3)—C(7)—C(8)—O(1)—C(14)—C(13) is only partly planar, with maximum deviation from the mean plane of 0.24 (2) Å, but with values for the associated torsional angles N(3)—C(13)—C(14)—O(1) and N(3)—C(7)—C(8)—O(1) of only -2.2 (5)°. This heterocyclic ring makes dihedral angles of 44 (1)° with C(1)···C(6), 17 (1)° with C(7)···C(12) and 16 (1)° with C(13)···C(18). The molecule as a whole, therefore, has, as expected, a quasi-propeller shape.

Dr W. Jones is thanked for many useful discussions, and the SERC is gratefully acknowledged for financial support.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 1596–1598

8-Methyl-1,2,3,4,5,6,7,8-heptathiophosphan-8-sulfid, CH₃PS₈

VON THOMAS HEINLEIN UND KARL-FRIEDRICH TEBBE

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

(Eingegangen am 27. Dezember 1983; angenommen am 14. Mai 1984)

Abstract. $M_r = 302.50$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 11.809$ (3), $b = 7.957$ (3), $c = 11.678$ (3) Å, $\beta = 106.85$ (2)°, $V = 1050.20$ Å³, $D_x = 1.913$ Mg m⁻³, $Z = 4$, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 1.720$ mm⁻¹, $F(000) = 608$, $T = 293$ K, $R_F = 0.033$ for 1330 observed reflections [$|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$]. The structure consists of a crown-like ring molecule, analogous to S₈, of seven S atoms and one P atom. To the latter another S atom is bonded in an equatorial and a methyl group in an axial position.

Einleitung. Verbindungen des Typs S₇X sind in grösserer Anzahl bekannt und auch an einigen Beispielen strukturell als kronenförmige Ringmoleküle charakterisiert worden [z.B. mit >S (Caron & Donohue, 1965; Abrahams, 1965; Sands, 1965); >S=O (Luger, Bradacek, Steudel & Rebsch, 1976); >NH (Weiss & Neubert, 1965); >TeCl₂ (Weiss & Pupp, 1970)]. Ein wegen des Kovalenzradius des Phosphors dem S₈-Molekül in seinen Abmessungen vergleichbarer S₇P-Ring fehlte allerdings bisher. Diese Lücke konnte

References

- CARTWRIGHT, B. A. (1978). *GEOM76*. Univ. of Cambridge, England.
 FAHN, R. & FENDERL, K. (1983). *Clay Miner.* **18**, 447–458.
 FRIPIAT, J. J., HELSEN, J. & VIELVOYE, L. (1964). *Bull. Groupe Fr. Argiles*, **15**, 3–10.
 HURSTHOUSE, M. B., JONES, R. A., MALIK, K. M. A. & WILKINSON, G. (1979). *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4128–4139.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 99–101. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 MOTHERWELL, W. D. S. & CLEGG, W. (1978). *PLUTO78*. Program for plotting molecular and crystal structures. Univ. of Cambridge, England.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 TENNAKON, D. T. B., THOMAS, J. M., TRICKER, M. J. & WILLIAMS, J. O. (1974). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2207–2211.
 THEOCHARIS, C. R. (1982). *Studies of Oriented Organic Molecules*. PhD Thesis, Univ. of Cambridge, England.
 THEOCHARIS, C. R. & JONES, W. (1984). *J. Cryst. Spectrosc. Res.* **14**, 121–128.

inzwischen durch die Darstellung der Verbindung S₇P(S)CH₃ geschlossen werden, die aus H₃CP(S)-[SSi(CH₃)₃]₂ und S₅Cl₂ in Toluol unter Anwendung des Verdünnungsprinzips erhältlich ist und beim Umkristallisieren aus CS₂ in hellgelben, luftbeständigen, bei ungefähr 398 K unter Zersetzung schmelzenden rhombenartigen Säulen anfällt (Hahn & Nataniel, 1984). Wir haben dieses erste S₇P-Ringmolekül mit einer Methyl-phosphathian-Gruppe auch mit dem Ziel strukturell untersucht, die mit anderen Methoden nicht zugängliche Konfiguration des Moleküls im Festkörper zu ermitteln. Bei Raumtemperatur liegen nämlich die beiden Isomeren mit axialer und äquatorialer Stellung der Methylgruppe nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen auf Grund der Ringinversion ungefähr äquimolar in Lösung vor, aus der aber nur ein Isomeres kristallisiert (Hahn, 1984).

Experimentelles. Schwach gelber, plättchenförmiger Kristall (~0,25 × 0,20 × 0,05 mm). CAD-4 Enraf-Nonius, Delft, Mo K α -Strahlung, Graphit-

Tabelle 1. $S_7P(S)CH_3$. Lageparameter und isotrope Temperaturkoeffizienten (Standardabweichungen)

Die über $T = \exp(-8\pi^2 U_{iso} \sin^2\theta/\lambda^2)$ definierten thermischen Parameter U_{iso} (\AA^2) sind der abschliessenden isotropen Verfeinerung entnommen worden.

	x	y	z	U_{iso}
P	0,84885 (9)	-0,13647 (13)	0,07552 (9)	0,0273 (7)
S(1)	0,70551 (10)	-0,23737 (14)	0,12585 (11)	0,0394 (8)
S(2)	0,66933 (11)	-0,08072 (15)	0,25037 (10)	0,0410 (9)
S(3)	0,53238 (10)	0,07501 (16)	0,16477 (11)	0,0427 (9)
S(4)	0,60484 (11)	0,30506 (15)	0,15162 (11)	0,0452 (9)
S(5)	0,61940 (10)	0,32736 (14)	-0,01786 (10)	0,0398 (9)
S(6)	0,79135 (10)	0,26946 (14)	-0,00976 (11)	0,0409 (8)
S(7)	0,79223 (10)	0,02784 (14)	-0,07089 (10)	0,0357 (8)
S(8)	0,91490 (10)	-0,32539 (14)	0,01195 (11)	0,0403 (8)
C	0,9396 (4)	-0,0209 (7)	0,2004 (5)	0,042 (3)
H(1)	1,008 (4)	0,022 (6)	0,178 (4)	0,066 (9)
H(2)	0,962 (4)	-0,104 (6)	0,263 (5)	
H(3)	0,903 (4)	0,064 (7)	0,221 (5)	

Tabelle 2. $S_7P(S)CH_3$. Ausgewählte Bindungslängen in \AA und Bindungswinkel in Grad (Standardabweichungen)

P-S(1)	2,105 (2)	S(7)-P	2,102 (2)
S(1)-S(2)	2,052 (2)	S(6)-S(7)	2,052 (2)
S(2)-S(3)	2,053 (2)	S(5)-S(6)	2,057 (2)
S(3)-S(4)	2,045 (2)	S(4)-S(5)	2,043 (2)
P-S(8)	1,938 (2)	C-H(1)	0,98 (5)
P-C	1,793 (5)	-H(2)	0,96 (5)
		-H(3)	0,87 (6)
S(7)-P-S(1)	111,87 (6)	S(1)-P-S(8)	104,87 (7)
P-S(1)-S(2)	108,40 (7)	S(7)-P-S(8)	103,85 (7)
S(1)-S(2)-S(3)	108,55 (7)	S(1)-P-C	107,9 (2)
S(2)-S(3)-S(4)	106,81 (7)	S(7)-P-C	108,5 (2)
S(3)-S(4)-S(5)	107,76 (7)	P-C-H(1)	108 (3)
S(4)-S(5)-S(6)	107,16 (7)	-H(2)	103 (3)
S(5)-S(6)-S(7)	107,35 (7)	-H(3)	113 (3)
S(6)-S(7)-P	109,41 (7)	H(1)-C-H(2)	112 (4)
		-H(3)	108 (5)
S(8)-P-C	119,8 (2)	H(2)-C-H(3)	112 (5)

Monochromator, 50 kV/20 mA, Scintillationszähler; ω - $\frac{2}{3}\theta$ -Abtastung, Abtastbreite $\Delta\omega = \pm(1,0 + 0,35 \text{tg}\theta)^\circ$, Apertur $4,0 \times (1,0 + 1,0 \text{tg}\theta) \text{mm}^2$, variable Abtastgeschwindigkeit $1,55 \leq v \leq 6,71^\circ \text{min}^{-1}$; $\sin\theta/\lambda \leq 0,6 \text{\AA}^{-1}$, $0 \leq h \leq 13$, $0 \leq k \leq 9$, $-14 \leq l \leq 13$. 1936 Reflexe, davon 1845 unabhängige ($R_{int} = 0,017$), 1330 später nach $|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$ als beobachtet eingestuft und bei den Verfeinerungen berücksichtigt, Messzeit 37 h. Isotrope zeitliche Intensitätsabnahme der Kontrollreflexe 200, 020, 004, Korrektur nach $K = \exp(\beta t)$ mit $\beta = 0,139 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, $1 \leq K \leq 1,019$. PL-Korrektur, keine Korrektur der Absorptionseffekte, Zuordnung der Standardabweichungen über die Poisson-Statistik und Fehlerfortpflanzung, additive Korrektur nach $\sigma_{corr}^2(I) = \sigma^2(I) + (0,0037I)^2$. Gitterkonstanten aus den Winkelpositionen von 18 Reflexen mit $10 \leq \theta \leq 15^\circ$: 600, 040, 007, 054, 406, 805, 540 und den Symmetrie-äquivalenten; eindeutige Zuordnung der Raumgruppe $P2_1/c$ auf Grund der Laue-Symmetrie $2/m$ und der Auslöschungen $l = 2n + 1$ für $h0l$ und

$k = 2n + 1$ für $0k0$. Strukturlösung unter Anwendung der 'Direkten Methoden'. Zunächst isotrope ($R_F = 0,093$), dann anisotrope Verfeinerung ($R_F = 0,039$) der P-, S-, C-Lagen über $|F_o|$ nach der Methode der kleinsten Quadrate. H-Lagen aus ΔF -Synthesen, freie Verfeinerung mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor. 102 Parameter. $R_F = 0,033$, $wR_F = 0,036$ ($R_F = 0,071$, $wR_F = 0,051$ für sämtliche 1845 unabhängigen Daten), $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,00045|F|^2$. Sekundäre Extinktion nach $F^* = F[1 - (g \times 10^{-4})|F|^2/\sin\theta]$ mit $g = 0,0030$ (3). Relative Parameterverschiebung im letzten Verfeinerungsschritt $|\Delta|/\sigma < 0,0005$. $-0,38 \leq \Delta\rho \leq 0,44 \text{e \AA}^{-3}$. Atomformfaktoren für H, C, P, S und Dispersionskorrekturen aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). CDC Cyber 72/76M, Rechenzentrum der Universität zu Köln, PDP 11/34 der Chemischen Institute der Universität zu Köln, eigene Programme (Tebbe & Fröhlich, 1979), SHELX76 (Sheldrick, 1976), ORFFE4 (Busing, Martin, Levy, Brown, Johnson & Thiessen, 1977), ORTEPII (Johnson, 1976).

Diskussion. Die Lageparameter sind in Tabelle 1 aufgelistet, wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel in Tabelle 2 angegeben. Die Bezeichnung der Atome geht aus Fig. 1 hervor.†

Das Molekül $S_7P(S)CH_3$ besteht wie das Schwefelmolekül S_8 aus einem achtgliedrigen, gewellten Ring mit der Konformation einer geringfügig verzerrten Krone, die aus sieben Schwefelatomen und einem Phosphoratom aufgebaut ist. Folglich liegen im Wechsel jeweils vier Ringatome annähernd in einer Ebene [mittlere Abweichungen $\Delta = 0,0153$ (5), $0,0467$ (10) \AA]. Beide Ebenen sind nahezu parallel [Flächennormalenwinkel $1,25$ (5)°]. An das Phosphoratom ist äquatorial zum Ring ein weiteres Schwefelatom gebunden, während die axiale Position von

† Listen mit den Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren, den Torsionswinkeln, den Strukturfaktoren und ein weiteres Bild des Moleküls sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39486: 14 pp.) hinterlegt worden. Kopien können angefordert werden bei: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

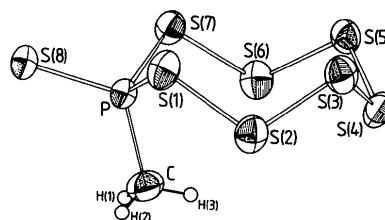


Fig. 1. $S_7P(S)CH_3$. Bild des Moleküls mit den thermischen Ellipsoiden für die schweren Atome (50% Wahrscheinlichkeit) und dem Bezeichnungsschema.

der Methylgruppe besetzt ist. Durch das Molekül läuft in Näherung eine Spiegelebene, die senkrecht zu den anderen Ebenen steht und auf der die Atome S(4), P, S(8), C, H(3) liegen [Kontrolle der Molekülsymmetrie mit dem Programm *BMFIT* (Yuen & Nyburg, 1979), $\delta = (\sum d^2/n)^{1/2} = 0,041 \text{ \AA}$].

Wegen der vergleichbaren Kovalenzradien des Phosphors und des Schwefels verzerrt der Einbau eines Phosphoratoms den S_7X -Ring im Gegensatz zu anderen Ringsubstituenten X nur wenig. Die Bindungslängen zwischen den Ring-Schwefelatomen liegen bei einem Mittelwert $\bar{d}(S-S) = 2,050 (5) \text{ \AA}$ zwischen 2,043 und 2,057 \AA und bleiben daher mit dem im Schwefelmolekül S_8 beobachteten Einfachbindungsabstand vergleichbar [$\bar{d}(S-S) = 2,047 (3) \text{ \AA}$ (Caron & Donohue, 1965)]. An den kürzeren Bindungen ist das dem Phosphor gegenüberliegende Schwefelatom beteiligt. Auch die endocyclischen Bindungswinkel unterscheiden sich mit $\bar{\varphi}(S-S-S) = 107,5 (7)^\circ$ nur wenig und bleiben in der Nähe des für das Schwefelmolekül S_8 beobachteten Wertes [$\bar{\varphi}(S-S-S) = 108,1 (1)^\circ$]. Entsprechendes gilt für die Torsionswinkel im Ring, die zwar stärker variieren, deren Mittelwert $|\bar{\tau}| = 98 (5)^\circ$ aber ebenfalls dem für rhombischen Cyclooktaschwefel angegebenen Wert [$99 (2)^\circ$] nahekammt.

Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Einfachbindungen zwischen Phosphor und Schwefel sind mit $\bar{d}(S-P) = 2,104 (2) \text{ \AA}$ etwas länger als die Bindungen zwischen den Schwefelatomen, entsprechen aber grob den bisher für Phosphoratom in vergleichbarer Umgebung beobachteten Werten. Diese sind für das sog. Methyl-metadithiophosphonat [$H_3CP(S)S_2$] [$\bar{d}(P-S) = 2,141 (6) \text{ \AA}$ (Daly, 1964)] und für 2-Methyl-1,3,2-dithiaphosphorinan-2-sulfid $(H_2C)_3S_2P(S)CH_3$ [$\bar{d}(P-S) = 2,066 (5) \text{ \AA}$ (Grand, Martin & Robert, 1976)] verfügbar. Hier ist aber zu beachten, dass der Phosphor in den einzelnen Strukturen in Ringe unterschiedlicher Grösse und Ringspannung eingebaut ist. Der endocyclische Bindungswinkel am Phosphor $\varphi(S-P-S) = 111,87 (6)^\circ$ ist in der hier beschriebenen Struktur auffallend gross. Gleichzeitig sind die exocyclischen Bindungswinkel zu dem doppelt gebundenen

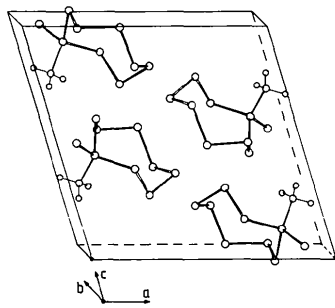


Fig. 2. $S_7P(S)CH_3$. Kristallstruktur (ungefähr aus der Richtung [010] gesehen).

Schwefelatom mit $\bar{\varphi}(S-P-S) = 104,4 (7)^\circ$ deutlich kleiner. Der Bindungsabstand $\bar{d}(P-S) = 1,938 (2) \text{ \AA}$ liegt aber im üblichen Bereich, der mit 1,85 bis 1,98 \AA angegeben wird [vgl. Dutasta, Grand & Robert (1974) und die dort zitierte Literatur]. Entsprechendes gilt für den Abstand $\bar{d}(P-C) = 1,793 (5) \text{ \AA}$. Die Geometrie der Methylgruppe ist normal. Diese ist ecliptisch zur benachbarten PS_3 -Gruppierung orientiert, wobei H(3) zu dem exocyclischen Schwefelatom die *trans*-Position einnimmt.

Die insgesamt den bekannten Merkmalen für Molekülstrukturen folgende, ausgesprochen effektive Packung der Moleküle wird durch Fig. 2 veranschaulicht. Die zwischen den Schwefelatomen bei 3,488 \AA und zwischen den Wasserstoffatomen bei 3,05 \AA beginnenden intermolekularen Kontakte deuten auf keine besonderen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Kristall hin. Man darf vermuten, dass die ausschliessliche Kristallisation des Isomers mit axialer Stellung der Methylgruppe aus der Lösung des Isomerenmischs in den unterschiedlichen Packungseigenschaften der beiden Moleküle begründet ist.

Unser Dank gilt Herrn Dr. J. Hahn, der uns die Kristalle überlassen und bei der Diskussion der Ergebnisse unterstützt hat.

Literatur

- ABRAHAMS S. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 566.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1977). *ORFFE4*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, V.St.A.
 CARON, A. & DONOHUE, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 562–565.
 DALY, J. J. (1964). *J. Chem. Soc.* S. 4065–4066.
 DUTASTA, J. P., GRAND, A. & ROBERT, J. B. (1974). *Tetrahedron Lett.* **15**(31), 2655–2658.
 GRAND, A., MARTIN, J. & ROBERT, J. B. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1244–1247.
 HAHN, J. (1984). Persönliche Mitteilung noch unveröffentlichter Ergebnisse.
 HAHN, J. & NATANIEL, T. (1984). *Z. Naturforsch. Teil B.* In Vorbereitung.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Ber. ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, V.St.A.
 LUGER, P., BRADACZEK, H., STEUDEL, R. & REBSCH, M. (1976). *Chem. Ber.* **109**, 180–184.
 SANDS, D. E. (1965). *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1395–1396.
 SHEDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England (unveröffentlicht).
 TEBBE, K.-F. & FRÖHLICH, R. (1979). *IREFL* und *DATNEU*. Programme zu Analyse von CAD-4-Daten und zur Datenreduktion, Univ. zu Köln, Bundesrepublik Deutschland (unveröffentlicht).
 WEISS, J. & NEUBERT, H.-S. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 815.
 WEISS, J. & PUPP, M. (1970). *Angew. Chem.* **82**, 447–448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9**, 463–464.
 YUEN, P. S. & NYBURG, S. C. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 258.