

Sheldrick, G. M. (1986). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. of Göttingen, Germany.
 Yoshizawa, K., Chano, A., Ito, A., Tanaka, K., Yamabe, T., Fujita, H., Yamauchi, J. & Shiro, M. (1992). *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 5994–5998.

Acta Cryst. (1993). **C49**, 2133–2134

Tetrathiooxalsäure-Dimethylester

IRINA SENS

Fachbereich Chemie der Universität, Hans-Meerwein-Strasse, D-35032 Marburg, Deutschland

ULRICH MÜLLER

Fachbereich Biologie/Chemie der Universität, Heinrich-Plett-Strasse 40, D-34109 Kassel, Deutschland

(Eingegangen am 3. November 1993; angenommen am 5. Juli 1993)

Abstract

Dimethyl tetrathiooxalate molecules occupy centrosymmetric positions and in addition fulfil the point symmetry $2/m$ in excellent approximation, *i.e.* the molecules are planar and have *trans* conformation. The C—C bond length corresponds to a single bond and there are three significantly different C—S bond lengths.

Kommentar

Die Dithio- und Trithiooxalat-Ionen $[\text{O}_2\text{C-CS}_2]^{2-}$, $[\text{OSC-CSO}]^{2-}$ bzw. $[\text{OSC-CS}_2]^{2-}$ sind nicht planar; die Konformationswinkel zwischen den Carboxylat- bzw. Thio-carboxylatgruppen liegen nahe bei 90° . Dagegen sind die Molekülgerüste der *S,S'*-Diester der Di- und Trithiooxalsäure sowie diejenigen der Salze der Thiooxalsäure-S-monoester exakt oder annähernd planar (Kiel, Dräger & Reuter, 1974; Niemer & Mattes, 1978; Niemer, Menne-mann & Mattes, 1978).

Beim Tetrathiooxalat-Ion $[\text{S}_2\text{C-CS}_2]^{2-}$ sind die beiden CS_2 -Gruppen ebenfalls gegenseitig um 90° verdreht (Lund, Hoyer & Hazell, 1982; Bacher, Sens & Müller, 1992). Der auffällige Unterschied zur Struktur des entsprechenden Esters zeigt sich auch in diesem Falle: der Tetrathiooxalsäure-dimethylester hat innerhalb der Fehlergrenzen ein planares Molekülgerüst (Fig. 1). Die Abweichung der Methyl-C-Atome von der Ebene durch die übrigen Atome beträgt nur $0,015(4)$ Å. Die Bindungswinkel und -abstände weichen kaum nennenswert von den entsprechenden Werten im *S,S'*-Dithiooxalsäure-diethylester (Kiel, Dräger & Reuter,

1974) und Trithiooxalsäure-dimethylester (Niemer, Menne-mann & Mattes, 1978) ab. Die C—C-Bindungslänge entspricht einer Einfachbindung, während sich die drei Sorten von C—S-Bindungen deutlich voneinander unterscheiden (Tabelle 2). Am längsten ist die Bindung $\text{H}_3\text{C—S}$ [$1,790(4)$ Å].

Im Kristall sind die Moleküle zu Säulen in Richtung *a* gestapelt, wobei die Molekülebene um $68,6^\circ$ gegen *a* geneigt ist (Fig. 2). Es sind keine auffällig kurzen intermolekularen Kontakte vorhanden. $\text{C}_2\text{S}_4(\text{CH}_3)_2$ kristallisiert nicht isotyp zum Oxalsäure-dimethylester, obwohl die Packungen für beide Verbindungen ähnlich sind (Dougill & Jeffrey, 1953).

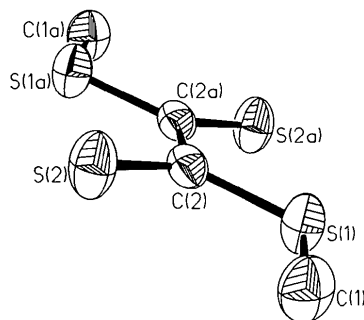


Fig. 1. Das Molekül des Tetrathiooxalsäure-dimethylesters mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (ohne H-Atome; 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

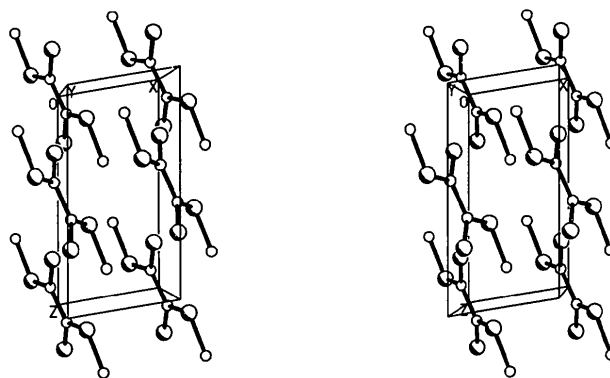


Fig. 2. Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle.

Experimentelles

Kristalldaten

$\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_4$

$M_r = 182,3$

Monoklin

$P2_1/c$

$a = 3,986(3)$ Å

$b = 11,753(4)$ Å

$c = 8,154(2)$ Å

$\beta = 99,20(3)^\circ$

$D_x = 1,606$ Mg m^{-3}

Mo $K\alpha$ Strahlung

$\lambda = 0,7107$ Å

Gitterparameter aus 24 Reflexen

$\theta = 7-18^\circ$

$\mu = 1,16$ mm^{-1}

$T = 293$ K

Prisma

$$V = 377,1 (4) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 2$$

$$0,375 \times 0,075 \times 0,062 \text{ mm}$$

Farblos

Datensammlung

Enraf-Nonius CAD-4

Diffraktometer

 ω -Abtastung

Absorptionskorrektur:

empirisch nach ψ -scans

$$T_{\min} = 0,90, T_{\max} = 1,0$$

774 gemessene Reflexe

652 unabhängige Reflexe

491 beobachtete Reflexe

$$[F > 3\sigma(F)]$$

$$R_{\text{int}} = 0,020$$

$$\theta_{\text{max}} = 25^\circ$$

$$h = -4 \rightarrow 4$$

$$k = 0 \rightarrow 13$$

$$l = 0 \rightarrow 9$$

3 Kontrollreflexe

Häufigkeit: 90 min

Intensitätsschwankung:

keine

VerfeinerungVerfeinerung auf F

$$R = 0,040$$

$$wR = 0,023$$

$$S = 1,5$$

652 Reflexe

47 Parameter

H-Atome: ein gemeinsamer

isotroper Temperaturfaktor

$$w = 1/[\sigma^2(F_o)]$$

$$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,13$$

$$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,23 \text{ e \AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,40 \text{ e \AA}^{-3}$$

Extinktionskorrektur: keine

Atomformfaktoren aus

Cromer & Mann (1968)

Datensammlung: CAD-4 Meßsoftware. Gitterverfeinerung: CAD-4 Meßsoftware. Datenreduktion: XCAD4 (Harms, 1987). Lösung der Struktur mit Programmen: SHELXTL (Sheldrick, 1989). Verfeinerung der Struktur mit Programmen: SHELXTL.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und Parameter für den äquivalenten isotropen (Hamilton, 1959) bzw. isotropen (H-Atome) Temperaturfaktor (\AA^2)

$$U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
S(1)	0,2689 (3)	0,13726 (8)	0,1318 (1)	0,0481 (3)
S(2)	0,0669 (3)	-0,09514 (8)	0,2252 (1)	0,0543 (4)
C(1)	0,4340 (9)	0,1268 (3)	0,3487 (4)	0,054 (1)
C(2)	0,0800 (8)	0,0065 (3)	0,0904 (3)	0,036 (1)
H(1)	0,541 (8)	0,198 (3)	0,379 (4)	0,075 (7)
H(2)	0,594 (9)	0,065 (3)	0,369 (4)	0,075 (7)
H(3)	0,252 (9)	0,114 (3)	0,413 (4)	0,075 (7)

Tabelle 2. Bindungsabstände (\AA), -winkel und -torsionswinkel ($^\circ$)

S(1)—C(1)	1,790 (4)	C(1)—H(1)	0,96 (3)
S(1)—C(2)	1,721 (4)	C(1)—H(2)	0,97 (4)
S(2)—C(2)	1,629 (3)	C(1)—H(3)	0,98 (3)
C(2)—C(2')	1,518 (4)		
C(1)—S(1)—C(2)	102,2 (2)	S(1)—C(2)—C(2')	112,5 (2)
S(1)—C(2)—S(2)	125,6 (2)	S(2)—C(2)—C(2')	121,9 (2)
S(2)—C(2)—S(1)—C(1)	0,5 (3)	S(2)—C(2)—C(2')—S(1)	0,0 (7)
S(1)—C(2)—C(2')—S(2)	0,0 (6)		

Symmetriebezeichnung: (i) $-x, -y, -z$.

Die kristalline Substanz haben wir von K. Hartke erhalten; sie war nach Hartke, Kissel, Quante & Matusch (1980) hergestellt worden.

Herrn Prof. K. Hartke danken wir für die Überlassung der Kristalle. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für gewährte Unterstützung.

Die Liste der Strukturdaten, anisotropen Temperaturfaktoren, H-Atomkoordinaten und vollständigen geometrischen Daten sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 71367: 6 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF Aktenzeichen: SE1030]

Literatur

- Bacher, A. D., Sens, I. & Müller, U. (1992). *Z. Naturforsch. Teil B*, **47**, pp. 702–705.
- Cromer, D. & Mann, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- Dougill, M. W. & Jeffrey, G. A. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 831.
- Hamilton, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- Harms, K. (1987). XCAD4. Programm zur Datenreduktion von CAD4-Meßdaten. Univ. Marburg, Deutschland.
- Hartke, K., Kissel, T., Quante, J. & Matusch, R. (1980). *Chem. Ber.* **113**, 1898–1906.
- Kiel, G., Dräger, M. & Reuter, U. (1974). *Chem. Ber.* **107**, 1483–1487.
- Lund, H., Hoyer, E. & Hazell, R. (1982). *Acta Chem. Scand.* **B36**, 207–211.
- Niemer, U., Mennemann, K. & Mattes, R. (1978). *Chem. Ber.* **111**, 2113–2117.
- Niemer, U. & Mattes, R. (1978). *Chem. Ber.* **111**, 2118–2122. Dort weitere Literatur.
- Sheldrick, G. M. (1989). SHELXTL-Plus, Release 4.0. Programme zur Kristallstrukturbestimmung. Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison WI, VStA.

Acta Cryst. (1993). **C49**, 2134–2137

18-Crown-6-Methyl 2-Naphthalenesulfonate (1/2) Complex

ROBERT CHÊNEVERT AND RENÉ GAGNON

Département de Chimie, Université Laval,
Québec (Qué.), Canada G1K 7P4

MICHEL SIMARD*

Département de Chimie, Université de Montréal,
CP 6128, Succ. A, Montréal (Qué.), Canada H3C 3J7

(Received 8 September 1992; accepted 22 March 1993)

Abstract

The guest molecules are coordinated above and below the crown (1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane) in such a way that the dipoles are compensated. The methyl group of each sulfonate yields two C—H \cdots O weak contacts of 2.63 (3) and 2.70 (3) Å; the third methyl H atom is directed away from the crown ether. The 18-crown-6 molecule has approximately D_{3d} symmetry and the sulfonate molecule is disordered over two orientations (rotation of C—S bonds) of unequal proportion (80/20).