

Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Dreifachbindungen, XIV¹⁾

Kristall- und Molekularstruktur von 5,6,11,12-Tetrahydro-7,10-dihydro-8,9-dithiadibenzo[*a,c*]cyclododecen

Hermann Irngartinger

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,
D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7

Eingegangen am 30. Oktober 1972

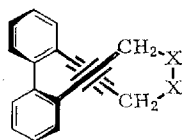
Die Kristallstruktur der Titelverbindung wurde mit direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung ergab einen *R*-Wert von 0.046. Die Geometrie des Moleküls, dem auf Grund seiner beiden Chiralitätsachsen die Konformation *RR* bzw. *SS* zukommt, entspricht in etwa der Symmetrie 2 (C_2). Die Dreifachbindungen sind unter einem Winkel von 58.4° gekreuzt angeordnet bei einem Mittelpunktsabstand von 3.163 Å und in *cisoider* Weise aus der Geraden verbogen. Die Endpunkte der C—C≡C—C-Gruppierungen haben wegen der verschiedenen Klammern die Abstände von 3.245 und 4.112 Å. An den Schwefelatomen tritt teilweise disorder auf.

Intramolecular Interactions of Triple Bonds, XIV¹⁾

The Crystal and Molecular Structure of 5,6,11,12-Tetrahydro-7,10-dihydro-8,9-dithiadibenzo[*a,c*]cyclododecene

The crystal structure of the title compound has been solved by direct methods and has been refined to *R* = 0.046. The geometry of the molecule having the conformation *RR* (*SS*) because of two axes of chirality approximates to symmetry 2 (C_2). The triple bonds are crossed by an angle of 58.4°; their centres have a distance of 3.163 Å and they are bent in a *cisoid* manner. The termini of the C—C≡C—C groups are separated by 3.245 and 4.112 Å because of the different clamps. There is a partial disorder associated with the sulfur atoms.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen von *Staab* et al.¹⁻³⁾ über die intramolekulare Wechselwirkung von Dreifachbindungen, die in gekreuzter Anordnung fixiert sind, interessierte uns die Molekularstruktur von 5,6,11,12-Tetrahydro-7,10-dihydro-8,9-dithiadibenzo[*a,c*]cyclododecen (**1**). Sind die beiden Schwefelatome



1: X = S

2: X = CH₂

¹⁾ XIII. Mitteil.: H. A. *Staab* und B. *Draeger*, Chem. Ber. **105**, 2320 (1972).

²⁾ H. A. *Staab*, H. *Mack* und A. *Nissen*, Chem. Ber. **105**, 2310 (1972).

³⁾ H. A. *Staab*, E. *Wehinger* und W. *Thirwart*, Chem. Ber. **105**, 2290 (1972).

durch CH₂-Gruppen ersetzt (2)⁴, so wird wegen der Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen im aliphatischen Teil des Moleküls eine unsymmetrische Konformation erzwungen. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse sollte geklärt werden, ob in **1** dieser Störfaktor wegfällt und eine Konformation mit zweizähliger Symmetrie vorliegt. Zu erwartende Deformationen des Molekelgerüsts lassen sich auf diese Weise ebenfalls ermitteln. Außerdem gehört diese Untersuchung in eine Reihe weiterer Strukturermittlungen von Zwölfringsystemen^{4,5}.

Ergebnisse

Die Atomkoordinaten und die thermischen Parameter stehen zusammen mit ihren geschätzten Standardabweichungen σ in Tab. 1 und Tab. 2. Die experimentell ermittelten Bindungslängen und -winkel einschließlich ihrer σ -Werte sind in Tab. 3 aufgeführt. Die nach der Symmetrie 2 (C₂) gemittelten äquivalenten Bindungslängen und -winkel sind aus Abb. 1 ersichtlich. Die Abweichungen vom Mittelwert, die für die Meßgrößen zwischen den Schweratomen (C, S) im Durchschnitt 0.004 Å bzw. 0.3° betragen, stimmen gut mit den σ -Werten von durchschnittlich 0.004 Å bzw. 0.2° überein. Die beiden Schwefelatome zeigen disorder-Effekte, die in dieser Klasse von Verbindungen offenbar bevorzugt anzutreffen sind⁶. 14% des Schwefelanteils wurden in Positionen gefunden, die nicht der auf das Molekül anwendbaren zweizähligen

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3 \text{ \AA}^2$) der Kohlenstoff- und Schwefelatome von **1** zusammen mit ihren Standardabweichungen

Atom	\bar{x}/a	\bar{y}/b	\bar{z}/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{13}
A1	-822(1)	29(2)	-1804(2)	52(1)	66(2)	71(2)	13(1)	14(1)	-2(1)
B1	-297(1)	10(3)	-2589(3)	64(2)	83(2)	97(2)	13(2)	12(2)	2(2)
C1	-154(2)	-825(3)	-3303(3)	78(2)	117(3)	99(3)	32(2)	13(3)	22(2)
D1	-522(2)	-1676(3)	-3262(3)	99(3)	94(3)	94(3)	40(2)	-10(2)	1(2)
E1	-1045(1)	-1688(2)	-2502(3)	82(2)	65(2)	91(2)	16(2)	-5(2)	-4(2)
F1	-1201(1)	-840(2)	-1770(2)	63(2)	56(2)	74(2)	16(1)	5(1)	0(1)
G1	-1758(1)	-914(2)	-1003(3)	83(2)	43(1)	80(2)	3(1)	5(1)	-2(2)
I1	-2241(1)	-1036(2)	-471(3)	81(2)	51(1)	79(2)	-2(1)	5(1)	3(2)
K1	-2859(1)	-1142(2)	112(3)	84(2)	73(2)	92(3)	-4(2)	7(2)	11(2)
S1	-3465(2)	-341(2)	-545(3)	100(2)	99(1)	133(3)	39(1)	32(2)	50(2)
S1'	-3537(12)	-547(18)	-798(22)	76(6)	199(17)	69(6)	16(8)	-26(8)	8(5)
A2	-934(1)	953(2)	-1026(2)	59(2)	51(1)	69(2)	1(1)	14(1)	1(1)
B2	-464(1)	1291(2)	-225(3)	63(2)	59(2)	97(2)	0(1)	20(2)	-10(2)
C2	-531(1)	2159(2)	496(3)	82(2)	68(2)	85(2)	-14(2)	17(2)	-22(2)
D2	-1066(1)	2735(2)	406(3)	87(2)	59(2)	72(2)	-9(2)	7(2)	-3(2)
E2	-1540(1)	2423(2)	-389(3)	67(2)	54(2)	75(2)	6(1)	10(2)	4(2)
F2	-1486(1)	1533(2)	-1101(2)	58(1)	51(1)	61(2)	-1(1)	10(1)	3(1)
G2	-2012(1)	1236(2)	-1869(2)	63(2)	49(1)	65(2)	9(1)	7(1)	7(1)
I2	-2479(1)	997(2)	-2415(2)	66(1)	53(1)	67(2)	8(1)	4(1)	1(2)
K2	-3071(1)	707(2)	-2987(3)	75(2)	70(2)	84(2)	9(2)	0(2)	-13(2)
S2	-3397(1)	-509(2)	-2436(2)	74(1)	83(1)	132(2)	-23(1)	18(1)	-25(1)
S2'	-3333(8)	-560(15)	-2591(11)	195(12)	133(12)	25(4)	-32(9)	-20(6)	43(6)

⁴) H. Irngartinger, Chem. Ber. **105**, 1184 (1972).

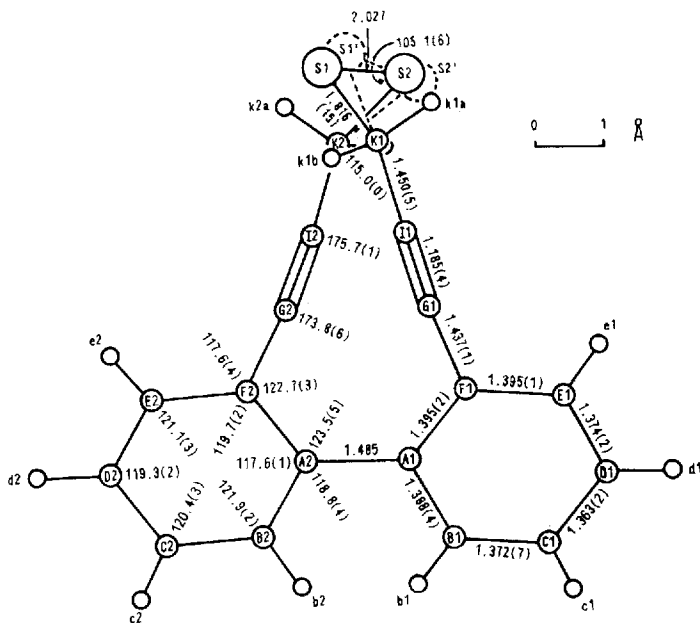
⁵) H. Irngartinger, Chem. Ber. **105**, 2068 (1972).

⁶) a) B. R. Davis und I. Bernal, J. Chem. Soc. **B 1971**, 2307. — b) A. W. Hanson und E. W. Macaulay, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 1255 (1972).

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^3$) und thermische Parameter ($\times 10^3 \text{ \AA}^2$) der Wasserstoffatome von **1** zusammen mit ihren Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c	U^2
b1	-6(1)	57(2)	-256(2)	30(8)
c1	15(1)	-79(2)	-377(2)	48(10)
d1	-47(1)	-224(2)	-381(2)	65(10)
e1	-132(1)	-224(2)	-246(2)	36(8)
k1a	-303(1)	-185(2)	-1(2)	64(9)
k1b	-281(1)	-99(2)	105(3)	71(11)
b2	-8(1)	91(2)	-19(2)	26(6)
c2	-18(1)	237(2)	102(2)	57(8)
d2	-113(1)	340(2)	92(2)	55(8)
e2	-189(1)	282(2)	-41(2)	25(6)
k2a	-339(1)	123(2)	-284(2)	44(8)
k2b	-304(1)	57(2)	-394(2)	55(9)

Symmetrie gehorchen (in Abb. 1 gestrichelt gezeichnet). Da die σ -Werte der Koordinaten dieser Schwefelatome siebenmal so groß sind wie die der S-Atome des Hauptanteils, werden ihre geometrischen Daten wegen der geringen Signifikanz nicht diskutiert.



[C404/772]

Abb. 1. Gemittelte Bindungslängen (Å) und -winkel (°). In Klammern stehen die Abweichungen vom Mittelwert. S' ist gestrichelt eingezeichnet

Tab. 3. Experimentell bestimmte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) und ihre Standardabweichungen

Bindungslängen		Mittelwerte		Abweichungen v. Mittelwert	
A1-B1	1.391(4)	A2-B2	1.384(4)	1.388	0.004
E1-F1	1.396(4)	E2-F2	1.394(3)	1.395	0.001
B1-C1	1.366(5)	B2-C2	1.379(4)	1.372	0.007
D1-E1	1.372(5)	D2-E2	1.376(4)	1.374	0.002
C1-D1	1.361(6)	G2-D2	1.365(4)	1.363	0.002
A1-F1	1.393(3)	A2-F2	1.397(3)	1.395	0.002
F1-G1	1.438(4)	F2-G2	1.436(3)	1.437	0.001
G1-I1	1.181(4)	G2-I2	1.189(4)	1.185	0.004
I1-K1	1.455(3)	I2-K2	1.446(4)	1.450	0.005
K1-S1	1.801(4)	K2-S2	1.832(4)	1.816	0.015
(K1-S1')	1.900(25)	K2-S2'	1.800(19)	1.850	0.050
A1-A2	1.485(3)				
S1-S2	2.027(4)				
(S1'-S2')	1.955(26)				
B1-b1	0.89(2)	B2-b2	0.95(2)		
G1-c1	0.82(3)	G2-c2	0.96(2)		
D1-d1	0.95(3)	D2-d2	1.03(3)	0.96	
E1-e1	0.94(2)	E2-e2	0.91(2)		
K1-k1a	1.00(3)	K2-k2a	0.98(2)		
K1-k1b	1.02(3)	K2-k2b	1.03(3)		
Bindungswinkel		Mittelwerte		Abweich. v. Mw.	
B1-A1-F1	117.6(2)	B2-A2-F2	117.7(2)	117.6	0.1
A1-F1-E1	119.9(2)	A2-F2-E2	119.5(2)	119.7	0.2
A1-B1-C1	121.7(3)	A2-B2-C2	122.1(2)	121.9	0.2
D1-E1-F1	120.7(3)	D2-E2-F2	121.4(2)	121.1	0.3
B1-C1-D1	120.7(3)	B2-C2-D2	120.2(3)	120.4	0.3
C1-D1-E1	119.5(3)	G2-D2-E2	119.1(3)	119.3	0.2
B1-A1-A2	118.4(2)	B2-A2-A1	119.2(2)	118.8	0.4
E1-F1-G1	117.2(2)	E2-F2-G2	118.1(2)	117.6	0.4
F1-A1-A2	123.9(2)	F2-A2-A1	123.0(2)	123.5	0.5
A1-F1-G1	122.9(2)	A2-F2-G2	122.4(2)	122.7	0.3
F1-G1-I1	173.1(3)	F2-G2-I2	174.4(3)	173.8	0.6
G1-I1-K1	175.8(3)	G2-I2-K2	175.6(3)	175.7	0.1
I1-K1-S1	115.0(3)	I2-K2-S2	115.0(2)	115.0	0.0
(I1-K1-S1')	115.2(8)	I2-K2-S2'	114.4(5)	114.8	0.4
K1-S1-S2	105.7(2)	K2-S2-S1	104.4(2)	105.1	0.6
(K1-S1'-S2')	108.9(13)	K2-S2'-S1'	106.7(11)	107.8	1.1
A1-B1-b1	115(2)	A2-B2-b2	118(1)	117	2
F1-E1-e1	116(1)	F2-E2-e2	122(1)	119	3
C1-B1-b1	123(2)	G2-B2-b2	120(1)	122	2
D1-E1-e1	123(1)	D2-E2-e2	116(1)	120	4
B1-C1-c1	118(2)	B2-C2-c2	119(1)	119	1
E1-D1-d1	117(2)	E2-D2-d2	118(1)	118	1
D1-C1-c1	121(2)	D2-C2-c2	121(1)	121	0
C1-D1-d1	123(2)	G2-D2-d2	123(1)	123	0
I1-K1-k1a	111(1)	I2-K2-k2a	111(1)	111	0
I1-K1-k1b	108(1)	I2-K2-k2b	114(1)	111	3
S1-K1-k1a	103(1)	S2-K2-k2a	107(1)	105	2
S1-K1-k1b	109(2)	S2-K2-k2b	100(1)	105	5
k1a-K1-k1b	110(2)	k2a-K2-k2b	109(2)	110	1

Molekülkonformation und molekulare Meßgrößen

Das Molekül **1** besitzt im Festzustand die Symmetrie 1 (C_1). Da dem Molekül im Modell die Symmetrie 2 (C_2) zugeordnet werden kann, haben wir eine Symmetrisierung in folgender Weise vorgenommen. In der besten Ebene durch alle Schweratome (C, S ohne S'), deren LMN -Koordinaten in Tab. 4 stehen, wurde eine zweizählige Achse innerhalb der LM -Ebene senkrecht zur Bindung $A1-A2$ zwischen den beiden Phenylringen gelegt, so daß sie die Richtung $V(A1-A2) \times N = 1.4766L + 0.1001M$ einnehmen. Anschließend wurde das LMN -Achsensystem um N gedreht, so daß die zweizählige Achse parallel zu L' des auf diese Weise gewonnenen $L'M'N'$ -Systems verlief. In dieser Stellung haben wir die $L'M'N'$ -Atomkoordinaten symmetri-

Tab. 4. Atomkoordinaten (\AA) in einem LMN -Achsensystem, bezogen auf alle C- und S-Atome. Schwerpunkt und kovariante Komponenten des LMN -Systems

Schwerpunkt				x_1	x_2	x_3
$x =$	-0.15671	L	20.51248	3.30200	0.32148	
$y =$	0.02551	M	4.97212	-11.01198	-5.18475	
$z =$	-0.14342	N	2.06923	-6.27249	9.27156	

Atom	\underline{l}	\underline{m}	\underline{n}	Atom	\underline{l}	\underline{m}	\underline{n}
A1	1.442	0.811	-0.047	A2	1.542	-0.665	0.072
B1	2.488	1.500	-0.654	B2	2.644	-1.219	0.700
C1	2.483	2.861	-0.763	C2	2.816	-2.583	0.810
D1	1.448	3.594	-0.268	D2	1.906	-3.436	0.255
E1	0.396	2.953	0.337	E2	0.805	-2.916	-0.385
F1	0.379	1.562	0.452	F2	0.599	-1.539	-0.476
G1	-0.763	0.970	1.094	G2	-0.603	-1.076	-1.111
I1	-1.778	0.587	1.563	I2	-1.657	-0.762	-1.564
K1	-3.061	0.095	2.043	K2	-2.985	-0.440	-2.034
S1	-4.062	-0.749	0.805	S2	-4.038	0.451	-0.829
b1	3.17	0.99	-0.93	b2	3.31	-0.63	1.05
c1	3.11	3.22	-1.16	c2	3.62	-2.92	1.23
d1	1.36	4.53	-0.41	d2	2.00	-4.46	0.30
e1	-0.36	3.41	0.66	e2	0.21	-3.52	-0.73
k1a	-3.65	0.85	2.34	k2a	-3.47	-1.25	-2.29
k1b	-2.88	-0.54	2.82	k2b	-3.00	0.22	-2.82
(s1')	-4.28	-0.43	0.69)	(s2')	-3.93	0.62	-0.93'

siert und die Differenz mit den experimentellen Werten gebildet (Tab. 5). Die Abweichungen ($\Delta l'm'n'$) der C-Atome aus der symmetrischen Lage betragen im Mittel nur 0.02 \AA , während der entsprechende Wert für **2** innerhalb der Anwendbarkeit der zweizähligen Symmetrie sich auf 0.05 \AA beläuft. Die C-Atome von **1** gehorchen also weitgehend der Symmetrie 2 (C_2), deren Störung wie in ähnlich gelagerten Fällen⁷⁾ durch Packungseffekte hervorgerufen wird. Während die S-Atome ($\Delta l'm'n' = 0.06 \text{\AA}$) der symmetrischen Anordnung nahe kommen, trifft dies für den Anteil der Schwefelatome in der disorder-Stellung S' ($\Delta l'm'n' = 0.24 \text{\AA}$) nicht zu (siehe auch Abb. 1). Im Gegensatz zum überwiegenden Anteil von **1** fallen die CH_2 -Gruppen von **2**, welche an Stelle der S-Atome von **1** stehen, aus der zweizähligen Symmetrie heraus

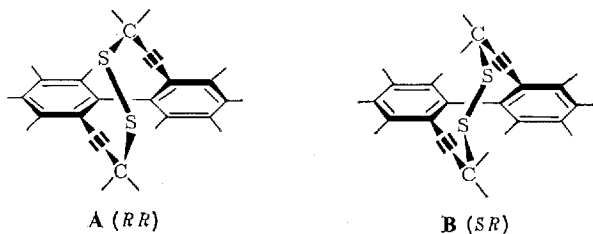
⁷⁾ H. Irngartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. **103**, 1132 (1970).

Tab. 5. Unterschiede in den $L'M'N'$ -Atomkoordinaten ($\times 10^3 \text{ \AA}$) des beobachteten und symmetrisierten (C_2) Moleküls. Das $L'M'N'$ -Achsensystem wurde aus dem LMN -System (Tab. 4) durch Drehung um N abgeleitet, so daß die zweizählige Achse, die parallel $1.4766L + 0.1001M$ lag, dann parallel L' verlief

Atome	$\Delta l'_1 = -\Delta l'_2$	$\Delta m'_1 = \Delta m'_2$	$\Delta n'_1 = \Delta n'_2$	Atome	$\Delta l'_1 = -\Delta l'_2$	$\Delta m'_1 = \Delta m'_2$	$\Delta n'_1 = \Delta n'_2$
A	0	-28	12	b	-17	-39	59
B	14	-33	23	c	-49	-74	36
C	18	-40	23	d	-18	-81	-56
D	9	-34	-6	e	-49	-52	-33
E	-6	-22	-24	ka	-18	40	25
F	-5	-22	-12	kb	36	40	1
G	-11	-7	-8	(S')	-213	374	-121
I	-15	29	0				
K	-20	32	4				
S	-52	125	-12				

($\Delta \bar{l} = 0.88$, $\Delta \bar{m} = 0.22$, $\Delta \bar{n} = 0.16 \text{ \AA}$), um für die H-Atome eine Stellung auf Lücke zu ermöglichen. Die auf Grund dieser Bedingung erzwungene unsymmetrische Form von CH_2 -Ketten, die sich innerhalb eines Ringsystems befinden⁸⁾, kann offenbar durch gezielten Ersatz von CH_2 durch S in eine symmetrische Anordnung übergehen.

Der Torsionswinkel $C-S-S-C$ beträgt 108.3° und liegt somit nahe dem für diese Gruppe energetisch günstigen Winkelwert von 90° ⁹⁾. Die $C-S-S-C$ -Gruppe ist chiral und läßt sich in die Kategorie der axialen Chiralität einordnen¹⁰⁾. Außerdem enthält das Molekül **1** im Biphenylteil eine zweite Gruppe mit axialer Chiralität. Beide Gruppierungen, deren Chiralitätsachsen gekreuzt zueinander stehen, können in zweierlei Weise miteinander kombiniert werden: **A** zu RR (SS) oder **B** zu SR (RS).



(Der erste Buchstabe im Symbol steht für die $C-S-S-C$ -Gruppe.) Die Isomeren **A** und **B** stehen zueinander im Verhältnis von Diastereomeren. Das 1H -NMR-Spektrum²⁾ der Lösung von **1** zeigt zwei Spezies, die vermutlich den beiden Diastereomeren zugeordnet werden können. Im Kristall liegt nur das Enantiomerenpaar RR

⁸⁾ Vgl. J. Dale, A. J. Hubert und G. S. D. King, J. Chem. Soc. **1963**, 73; J. D. Dunitz und V. Prelog, Angew. Chem. **72**, 896 (1960); J. Dale, Angew. Chem. **78**, 1070 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 1000 (1966).

⁹⁾ A. Hordvick, Acta Chem. Scand. **20**, 1885 (1966); dort weitere Zitate.

¹⁰⁾ R. S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, Angew. Chem. **78**, 413 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 385 (1966). Die Chiralitätsachse verläuft durch die Mittelpunkte der $C-S$ -Bindungen, so daß im Gegensatz zu den im Zitat erwähnten Anwendungsbeispielen kein Atom auf der Chiralitätsachse liegt.

und *SS* vor, die über Inversionszentren und Gleitspiegelebenen miteinander in Beziehung stehen. Wie aus Betrachtungen an Modellen hervorgeht, ist die C—S—S—C-Gruppierung in **A** im Gegensatz zu **B** relativ beweglich, wodurch die disorder-Stellung ermöglicht wird. Die Anordnung im Diastereomeren **A** ist günstiger als in **B**, weil die Abstände zwischen den entsprechenden C-Atomen der Acetylgruppen in **A** um etwa 10% länger sind (aus Dreiding-Modellen abgeschätzt) und daher die durch transannulare Abstoßung hervorgerufene Spannung vermindert wird. Die Achsen durch die Mittelpunkte von K1—S1 und K2—S2 sowie durch A1 und A2, die den Chiralitätsachsen entsprechen, bilden einen Winkel von 101,2°.

Der Unterschied zwischen **1** und **2** tritt an den intramolekularen Abständen (Tab. 6) besonders deutlich zu Tage. Im Vergleich zu **2** ist das Ausmaß der Moleküldeformationen, die durch die transannularen Kontakte hervorgerufen werden, in **1** geringer,

Tab. 6. Einige intramolekulare Kontakte (Å)

1...3-Abstände		1...4-Abstände		weitere C...C-Abstände		C...H- und H...H-Abstände	
A1...F2	2.534	B1...B2	3.041	G1...G2	3.011	G1...e1	2.51
A2...F1	2.541	F1...F2	3.245	I1...I2	3.408	G2...e2	2.60
A1...B2	2.475	K1...K2	4.112	G1...I2	3.295	A1...b2	2.60
A2...B1	2.472	A1...G2	2.979	G2...I1	3.361	A2...b1	2.53
A1...G1	2.488	A2...G1	3.005	G1...F2	3.258	b1...b2	2.56
A2...G2	2.483	A1...I1	3.607	G2...F1	3.219		
B1...G1	2.418	A2...I2	3.594	I1...K2	3.931		
B2...G2	2.428	B1...I1	3.439	I2...K1	3.964		
I1...S1	2.753	B2...I2	3.476				
I2...S2	2.772	I1...S2	3.294				
K1...S2	3.054	I2...S1	3.376				
K2...S1	3.052	G1...S1	3.731				
		G2...S2	3.770				

da der größere Radius der S-Atome und die günstigere Konformation die sterische Spannung reduziert. Von den gegenüberliegenden sp-C-Atomen haben G1 und G2 einen Abstand von 3.011 Å (**2**: 3.036 Å), während I1 und I2 bereits 3.408 Å (**2**: 3.108 Å) voneinander entfernt sind. Der Mittelpunktsabstand der unter einem Winkel von 58,4° gekreuzt angeordneten C≡C-Bindungen beträgt 3.163 Å (**2**: 3.034 Å). Die Abstände der Endpunkte der Acetylgruppen haben die Werte F1...F2 3.245 Å und K1...K2 4.112 Å. Die *cisoid*e Verbiegung der C—C≡C—C-Einheiten, bedingt durch die transannularen Kontakte, ist daher auf Seiten der engeren Biphenylklammer mit \overline{FGI} 173,8° stärker als auf der Gegenseite mit \overline{GIK} 175,7° (**2**: 171,3°). Bezogen auf die jeweiligen Benzolringebenen durch A bis F, die innerhalb 0.004 Å eben sind, weichen die Atome der Acetylsubstituenten mit zunehmender Entfernung vom aromatischen Ring immer stärker aus dessen Ebene ab, wie aus den folgenden Mittelwerten ersichtlich ist: G 0.035, I 0.147 und K 0.382 Å.

In entgegengesetzter Richtung dazu haben die Atome des jeweils benachbarten Benzolringes entlang der Biphenylachse Abweichungen von A 0.058, D 0.236 Å. Der Twistwinkel zwischen den beiden Benzolringebenen beträgt 58,2°. Die Winkel an der Biphenylgruppe innerhalb des Zwölfrings sind auf durchschnittlich 123,1° (Tab. 3) aufgeweitet. Diese Aufspreizung hat eine Verbiegung der Biphenylachse nach außen auf einen Winkel von 187,6° zwischen D1...A1 und D2...A2 zur

Folge. An der Biphenylgruppe unterscheiden sich die $1 \cdots 3$ -Abstände inner- und außerhalb des Zwölfrings um 0.06 \AA (Tab. 6), die $1 \cdots 4$ -Abstände $F1 \cdots F2$ und $B1 \cdots B2$ um 0.20 \AA .

Die Winkel $\overline{IKS} = 115.0^\circ$ und $\overline{KSS} = 105.1^\circ$ an der $\overline{C-S-S-C}$ -Klammer nehmen im Vergleich zu offenkettigen Verbindungen etwas höhere Werte ein. (Dibenzyldisulfid^{11a)} $\overline{CCS} 113.3^\circ$, $\overline{CSS} 103.1^\circ$; Dicinnamylsulfid^{11b)} $\overline{CCS} 105.4^\circ$, $\overline{CSS} 103.3^\circ$; 2-[(2-Pyridylmethyl)dithio]benzoesäure^{11c)} $\overline{CCS} 111.7^\circ$, $\overline{CSS} 103.6^\circ$). Die S—S-Bindungslänge von 2.027 \AA ist kürzer als aus der Abhängigkeit des S—S-Abstandes vom Diederwinkel CSSC ($\overline{KSSK} = 108.3^\circ$) vorausgesagt wird¹²⁾ ($\sim 2.045 \text{ \AA}$). Sie dürfte allerdings auf Grund der relativ hohen Temperaturparameter der S-Atome (Tab. 1) zu kurz berechnet sein.

Packung der Moleküle im Kristall

In abwechselnder Reihenfolge sind *RR*- und *SS*-Moleküle derart zu einem Band ineinander gepackt, daß sich die verschraubten Zwölfringe mit ihrem Schwefelende verhaken und die Biphenylgruppen jeweils die äußeren Kanten des Bandes bilden, das entlang der *c*-Gleitspiegelebene senkrecht zu *a* verläuft (Abb. 2). Die Beziehung

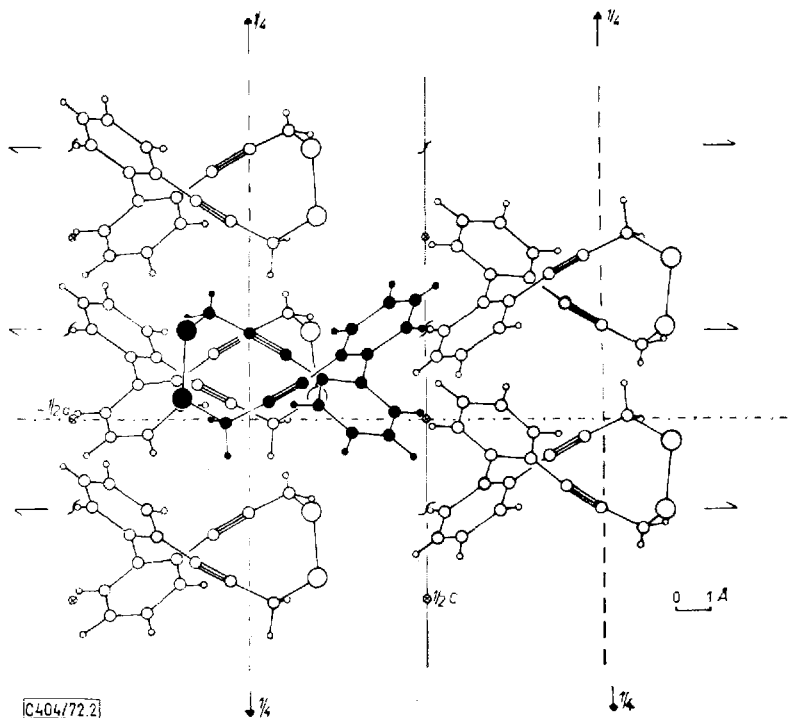


Abb. 2. Packungsanordnung in einer Projektion entlang *b*

- 11) 11a) J. D. Lee und M. W. R. Bryant, Acta Crystallogr., Sect. B **25**, 2497 (1969). — 11b) J. D. Lee und M. W. R. Bryant, ebenda **27**, 2325 (1971). — 11c) J. Karle, I. L. Karle und D. Mitchell, ebenda **25**, 866 (1969).
 12) A. Hordvik, Acta Chem. Scand. **20**, 1885 (1966).

zu den Molekülen der übereinander liegenden Bänder wird durch zweizählige Achsen hergestellt und zu denen der parallelen Nachbarbänder durch zweizählige Schraubenachsen und Symmetriezentren.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Professor *H. A. Staab* für die Anregung und Förderung dieser Arbeit. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und der Stiftung *Volkswagenwerk*, Hannover, danke ich sehr für ihre Unterstützung. Herrn Dr. *A. Nissen* verdanke ich die Substanzproben. Herrn *H. Rodewald* gilt mein Dank für die Hilfe bei der Durchführung der Messungen und für das Zeichnen der Abbildungen.

Experimenteller Teil

Die Kristalle, farblose, rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 155–156°, wurden aus Äther durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels gezüchtet. Die Gitterkonstanten in Tab. 7 wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate aus 27 Reflexen hoher Ordnung ($46^\circ < 2\theta < 56^\circ$), die auf dem Siemens-Diffraktometer (nach Hoppe) mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung vermessen worden waren, bestimmt.

Tab. 7. Kristallographische Konstanten von I

$\text{C}_{18}\text{S}_2\text{H}_{12}$; Mol.-Masse 292.4; Schmp 155–156°

$a = 21.208 \text{ \AA}$	$\sigma(a) = 0.005 \text{ \AA}$
$b = 13.096$	$\sigma(b) = 0.003$
$c = 10.628$	$\sigma(c) = 0.003$

Auslöschungen: $h0k$ für $h+k$ ungerade, $h0l$ für l ungerade und $0kl$ für l ungerade

Raumgruppe: *Pccn*

$V = 2951.8 \text{ \AA}^3$; $D_{\text{ber}} = 1.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ für $z = 8$; $F(000) = 1216$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.40 \text{ cm}^{-1}$

Die Intensitäten haben wir mit einem entlang c^* justierten Kristall der Abmessungen $0.30 \times 0.25 \times 0.15 \text{ mm}^3$ auf einem Siemens-Diffraktometer, das von einem Siemens-Rechner 305 on line gesteuert wurde, bis zu einem Bereich von $\sin\theta/\lambda \leq 0.66$ mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ermittelt. Ein unabhängiger Satz von Reflexen wurde mit einer Schrittgeschwindigkeit von $0.24 \text{ s}/0.02^\circ$ in 2θ nach dem Differenzfilterverfahren (Zirkon- und Yttrium-Metallfilter) bestimmt. Im Laufe der Messung nahmen die Intensitäten der fünf verwendeten Eichreflexe, die jeweils vor einem Satz von 50 Reflexen vermessen wurden, wegen Zersetzung der Substanz im Röntgenstrahl unter Braunfärbung des Kristalls allmählich ab und waren am Ende auf 82% der Ausgangswerte gesunken. Über weitere Einzelheiten des Meßverfahrens und der Definition nicht beobachteter Reflexe wird auf eine frühere Arbeit verwiesen¹³⁾. Die Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde vorgenommen, auf Absorptions- und Extinktionskorrektur wurde verzichtet.

Die Struktur haben wir mit Hilfe direkter Verfahren nach der „multisolution symbolic addition“-Methode¹⁴⁾ unter Verwendung des Programms LSAM¹⁵⁾ gelöst. Folgenden Reflexen wurde zur Festlegung des Ursprungs automatisch positives Vorzeichen gegeben: $3\ 1\ 2$ ($E = 3.16$); $3\ 6\ 5$ ($E = 3.36$); $3\ 1\ 3$ ($E = 2.82$). Außerdem erhielten drei Reflexe ein Symbol: $4\ 1\ 1$ ($E = 2.55$) a ; $18\ 10\ 2$ ($E = 4.36$) b ; $18\ 8\ 2$ ($E = 4.90$) c . Nachdem sämtliche 231 Reflexe ($E \geq 2.15$) mit einem Vorzeichen bzw. einem Symbol versehen waren, besaß unter den vier erzeugten Sätzen von Vorzeichen derjenige mit der Zuordnung $a=b=c=+$ die höchsten Wahrscheinlichkeitskriterien. Eine E -Fourier-Karte, die mit dieser Zuordnung

¹³⁾ *H. Irngartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt*, Chem. Ber. **103**, 1119 (1970).

¹⁴⁾ *G. Germain und M. M. Woolfson*, Acta Crystallogr., Sect. B **24**, 91 (1968).

¹⁵⁾ *G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson*, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971).

für die 231 $E(hkl)$ berechnet wurde, ergab eindeutig die Ortskoordinaten aller C- und S-Atome. Eine Kleinste-Quadrate-Verbesserung im Vollmatrixverfahren für 675 $F(hkl)$ ($\sin \Theta/\lambda \leq 0.38$) senkte den R -Wert ($R = \sum |kF_o - |F_c|| / \sum kF_o$) in drei Zyklen von 0.30 auf 0.15. In weiteren Zyklen wurden schrittweise der Θ -Bereich bis $\sin \Theta/\lambda = 0.62$ erweitert, die H-Atome an geometrisch plausiblen Punkten dazugefügt und die Temperaturparameter der C- und S-Atome anisotrop verfeinert. Für die weiteren Verbesserungszyklen wurden außerdem noch die beobachteten 71 $F_o(hkl)$ aus dem Bereich $0.66 \geq \sin \Theta/\lambda \geq 0.62$ hinzugefügt, so daß eine Gesamtzahl von 3021 Reflexen einschließlich 1388 unbeobachteter $F(hkl)$ verwendet wurde. Als die Verfeinerung bei einem Zuverlässigkeitsfaktor von $R = 0.053$ (ohne die nicht beobachteten Reflexe) bzw. $R = 0.061$ (einschließlich nicht beobachteter Reflexe) stehen blieb, zeigte eine Berechnung der Differenzelektronendichte in der Nähe der Schwefelatome zwei Restmaxima. In ihre Position wurden die beiden S'-Atome eingesetzt und die Koordinaten der S- und S'-Atome und deren relativer Anteilfaktor (occupancy factor) mit einem Startwert von jeweils 0.5 bei festgehaltenem isotropen Temperaturfaktor verfeinert. Nach weiteren Zyklen mit abwechselnder Verfeinerung der anisotropen Temperaturfaktoren und der „occupancy“-Faktoren der Schwefelatome resultierten für die S-Atome „occupancy“-Faktoren von 0.86 und für S' solche von 0.14.

Die Ursache für die disorder-Stellungen der S'-Atome läßt sich nicht sicher bestimmen, da sie eventuell durch die Zersetzungerscheinungen beeinflusst sind, auf welche die hohen σ -Werte der Koordinaten (Tab. 1) und die schlechte Übereinstimmung äquivalenter Bindungslängen und -winkel (Tab. 3) hinweisen. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus im Vollmatrix-Verfahren mit anisotropen Temperaturparametern für die C-, S- und S'-Atome sowie mit isotropen Parametern für die H-Atome ergab sich ein R -Wert von $R = 0.046$ (ohne die nicht beobachteten Reflexe) bzw. $R = 0.054$ (einschließlich nicht beobachteter Reflexe). Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine Werte über ± 0.2 Elektronen/Å³. Von den 1388 unbeobachteten Reflexen wurden 250 $F(hkl)$, für die $|F_c| > kF_o$ galt, zur Verbesserung mit herangezogen. Sechs Reflexe ($|kF_o - |F_c|| > 4$) erhielten das Gewicht Null: 0 2 0, 1 3 0, 4 1 1, 1 0 2, 12 8 8, 10 2 9. Folgende Atomformfaktoren wurden verwendet: $f_C^{16)}$; $f_S^{17)}$; $f_H^{18)}$.

Sämtliche Rechnungen wurden auf der IBM 360/44 im Rechenzentrum der Universität Heidelberg durchgeführt.

¹⁶⁾ J. Berghuis, I. J. M. Haanapel, M. Potters, B. D. Loopstra, C. H. MacGillavry und A. L. Veenendal, Acta Crystallogr. **8**, 478 (1955).

¹⁷⁾ B. Dawson, Acta Crystallogr. **13**, 403 (1960).

¹⁸⁾ R. McWeeny, Acta Crystallogr. **4**, 513 (1951).