

Kristall- und Molekülstruktur von Hexakis(phenylthio)äthan

Gerrit Roelofsen*, Jan A. Kanters* und Dieter Seebach**

* Laboratorium voor Kristalchemie der Rijksuniversiteit Utrecht, Utrecht, Padualaan 8 (Niederlande) und

** Institut für Organische Chemie der Justus Liebig-Universität, D-6300 Gießen, Ludwigstraße 21 (West-Deutschland)

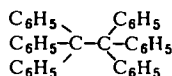
Eingegangen am 28. Juni 1973

Die Struktur des Hexakis(phenylthio)äthans wurde mit Röntgenmethoden bestimmt. Die Phasenbestimmung wurde mit der symbolischen Additionsmethode durchgeführt. Die Struktur wurde unter Benutzung von 1780 beobachteten Reflexen bis auf einen *R*-Wert von 10.9% verfeinert. Die pseudoinnenzentrierte Elementarzelle enthält zwei Moleküle, die um die Symmetriezentren in 0, 0, 0 bzw. 1/2, 1/2, 1/2 gelagert sind. Die Innenzentrierung ist nahezu genau für die sechs Schwefelatome, aber gilt nicht für die zentrale Äthanbindung, was zur Folge hat, daß die durch Zentrierung verbundenen Schwefelatome an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Die sechs Schwefelatome sind gestaffelt um die Äthan-C-C-Bindung angeordnet. Die S-C-S-Winkel sind mit 113° etwas größer, die S-C-C-Winkel mit 105° um denselben Betrag kleiner als der Tetraederwinkel. Die Äthan-C-C-Abstände betragen 1.59 bzw. 1.56 Å.

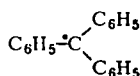
Crystal and Molecular Structure of Hexakis(phenylthio)ethane

The structure of hexakis(phenylthio)ethane has been determined by single crystal X-ray diffraction. The phase determination was carried out by means of the Symbolic Addition Method. The structure has been refined with 1780 observed reflections to an *R*-value of 10.9%. The pseudo bodycentered unit cell contains two molecules, which are situated at the center at 0, 0, 0 and 1/2, 1/2, 1/2, respectively. The bodycentering is almost perfect for the six sulfur atoms, but does not involve the central ethane bonding, which implies that the sulfur atoms, that are connected by the centering, are bonded to different carbon atoms. The six sulfur atoms are staggered around the ethane C-C bond. The S-C-S angles of 113° are larger than the ideal tetrahedrane angles by the same amount by which the S-C-C angles of 105° are smaller. The ethane C-C distances are 1.59 and 1.56 Å respectively.

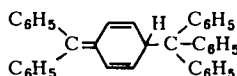
Seit Anfang dieses Jahrhunderts hielt man Hexaphenyläthan (1) für das einfachste Äthan, dessen C-C-Bindung schon bei Raumtemperatur dissoziiert. Lankamp und Mitarbb.¹⁾ zeigten aber vor fünf Jahren, daß Triphenylmethyl (2) zu einem Produkt (3) mit einem chinoiden Ring dimerisiert, dessen Struktur schon von Jacobson²⁾ vorgeschlagen worden war-



1



2

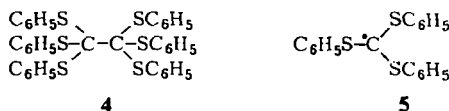


3

1) H. Lankamp, W. T. Nauta und C. MacLaren, *Tetrahedron Lett.* **2**, 249 (1968).

2) P. Jacobson, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **38**, 196 (1905).

In einer Reihe von Arbeiten haben *Seebach* und Mitarbb.³⁻⁵⁾ Äthane mit sechs nicht verbrückten RS-Substituenten hergestellt und ihre Eigenschaften untersucht. Am eingehendsten wurde das Hexakis(phenylthio)äthan (**4**) studiert, das wenig oberhalb von 100°C ein chemisch⁴⁾ und ESR-spektroskopisch⁵⁾ nachweisbares Radikal **5**



liefert. Während die Struktur des Radikals aus den HFS-Aufspaltungen zweifelsfrei geklärt wurde, gestattete die Schwerlöslichkeit und thermische Labilität von **4** weder eine massenspektroskopische noch eine osmometrische Molekülmasse-Bestimmung noch die Aufnahme irgendwelcher Spektren in Lösung. Es war denkbar, daß im kristallinen Vorläufer von **5** gar kein Äthan vorlag. Andererseits war es interessant, die genaue Struktur eines so „vollgepackten“ Äthans wie **4** zu kennen. Daher wurde eine röntgenographische Strukturbestimmung vorgenommen, deren Ergebnis wir hier mitteilen.

A. Kristalldaten und Bestimmungsmethoden

Kristalldaten: **4** bildet aus heißem Pyridin farblose, dünne, tafelförmige Kristalle vom Schmp. 228°C (mit Differential-Thermoanalysator bestimmt), $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{S}_6$, $M = 679$. Die Gitterkonstanten sind: $a = 14.788$, $b = 12.330$, $c = 9.592$ Å, $\alpha = 83.69$, $\beta = 79.95$, $\gamma = 86.49^\circ$. Die Standardabweichungen der Achsen und Winkel betragen 0.003 Å bzw. 0.05°. $V = 1710$, 2 Å³. Kristalldimensionen: $0.6 \times 0.4 \times 0.2$ mm³.

Intensitätsmessung: Die Intensitäten von 1780 unabhängigen Reflexen wurden mit einem Vierkreis-Diffraktometer der Firma Nonius (CAD4) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\bar{\lambda} = 1.5418$ Å) nach der ω -Scantechnik gemessen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die Intensitätsstatistik nach *Ramachandran* und *Srinivasan*⁶⁾ ergab einen Wert von 0.71, die Raumgruppe ist also $P\bar{1}$ ($Z = 2$); $D_{\text{ber.}} = 1.32$ g/cm³.

Alle Intensitäten sind mit Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert und in der üblichen Weise in Strukturfaktoren und E -Werte umgerechnet. Die Kristalle sind leicht röntgenstrahlempfindlich; die Messung von Kontrollreflexen am Anfang und Ende ergab eine Herabsetzung der Intensität von etwa 15%.

B. Strukturbestimmung

Das Maximum in der Punktlage $1/2, 1/2, 1/2$ in der Patterson-Synthese deutet auf eine Pseudoinnenzentrierung hin, was tatsächlich auch aus der Verteilung der E -Werte über die Paritätsgruppen hervorgeht. Dieser Befund läßt nur zwei Möglichkeiten der Moleküllage in der Zelle zu: entweder sind die zwei zentrosymmetrischen Moleküle um $0, 0, 0$ und $1/2, 1/2, 1/2$ gelegen, oder das Molekül befindet sich um ein Pseudozentrum¹ in $1/4, 1/4, 1/4$. Bei der Symbolischen Additionsmethode, modifiziert nach

³⁾ *D. Seebach*, *Angew. Chem.* **79**, 468 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 442 (1967); *D. Seebach*, *A. K. Beck* und *H. B. Stegmann*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1933; *D. Seebach*, *H. B. Stegmann* und *A. K. Beck*, *Angew. Chem.* **83**, 534 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 500 (1971).

⁴⁾ *D. Seebach* und *A. K. Beck*, *Chem. Ber.* **105**, 3892 (1972).

⁵⁾ *D. Seebach*, *H. B. Stegmann*, *K. Scheffler*, *A. K. Beck* und *K.-H. Geiß*, *Chem. Ber.* **105**, 3905 (1972).

⁶⁾ *G. H. Ramachandran* und *R. Srinivasan*, *Acta Crystallogr.* **12**, 14 (1966).

Spek⁷⁾, erwies sich die erste Möglichkeit als richtig. Dazu wurden 7204 Ursprung-invarianten (sog. Tripelprodukte) $E_{H_1}, E_{H_2}, E_{H_1+H_2}$ berechnet aus 607 der höchsten E -Werte. Es verblieben drei Symbole und die E -Wert-Fourier-Synthese der Kombination mit der dritthöchsten Wahrscheinlichkeit zeigte das richtige Modell.

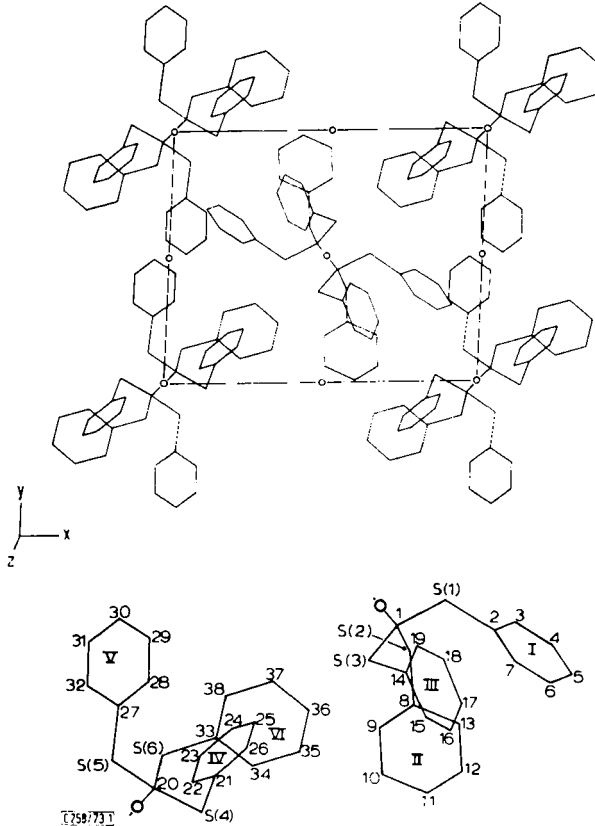


Abb. 1. Projektion der Struktur von **4** längs der Richtung [001] und die Numerierung der unabhängigen Atome

Die Verfeinerung der Koordinaten und anisotropen Temperaturfaktoren der Schwefel- und Kohlenstoffatome nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führte zu einem R -Wert ($R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$) von 12% für alle Daten. Anschließend wurden die Wasserstoffatome auf die fixierten, berechneten Positionen mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen. Der R -Wert sank noch auf 10,9%. In Tab. 1 sind die Atomparameter zusammen mit den Standardabweichungen mit Ausnahme der Lage der Wasserstoffatome zusammengestellt.

Die mit *Hartree-Fock*-Funktionen berechneten Röntgen-Streuungsamplituden von *Cromer* und *Mann*⁸⁾ wurden benutzt.

⁷⁾ A. L. Spek, An Algolprogram „AUDICE“ for automatic phase determination in centrosymmetric space groups (1970).

⁸⁾ D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr. A **24**, 321 (1968).

Tab. 1. Koordinaten und Temperaturfaktoren der Atome von Hexakis(phenylthio)äthan (4) für die Gleichung $T = \exp[-(10^{-4} \sum_1^3 h_i h_j \beta_{ij})]$ (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	$2\beta_{12}$	$2\beta_{23}$	$2\beta_{13}$
S(1)	0.6362 (3)	0.5125 (4)	0.3659 (5)	40	68	123	21	-13	15
S(2)	0.5583 (4)	0.3815 (4)	0.6504 (6)	49	68	118	41	-3	-10
S(3)	0.4712 (3)	0.3649 (4)	0.3838 (5)	44	69	106	19	-28	4
C(1)	0.5334 (13)	0.4494 (13)	0.4772 (20)	36	0	82	7	118	-47
C(2)	0.7340 (13)	0.4291 (15)	0.4141 (22)	14	35	137	15	-13	-14
C(3)	0.7722 (12)	0.4439 (17)	0.5267 (20)	19	76	49	0	-56	13
C(4)	0.8479 (14)	0.3801 (18)	0.5583 (23)	34	80	110	43	-36	-50
C(5)	0.8841 (16)	0.3055 (17)	0.4677 (24)	56	52	120	40	-7	15
C(6)	0.8521 (15)	0.2929 (17)	0.3456 (23)	48	43	124	102	-23	84
C(7)	0.7750 (14)	0.3538 (17)	0.3147 (21)	34	59	69	2	-53	45
C(8)	0.5626 (13)	0.2363 (14)	0.6342 (21)	45	6	107	56	-29	24
C(9)	0.4879 (14)	0.1792 (16)	0.6662 (22)	39	33	132	8	30	-18
C(10)	0.4875 (17)	0.0643 (21)	0.6724 (29)	53	78	232	28	24	38
C(11)	0.5754 (18)	0.0170 (20)	0.6376 (28)	78	54	188	46	31	30
C(12)	0.6547 (15)	0.0734 (18)	0.6044 (24)	40	77	143	75	-15	63
C(13)	0.6532 (15)	0.1872 (16)	0.6046 (23)	49	29	119	73	26	8
C(14)	0.5522 (14)	0.3227 (16)	0.2303 (20)	45	60	44	17	-30	-26
C(15)	0.5871 (16)	0.2157 (18)	0.2447 (23)	62	62	97	41	-31	-64
C(16)	0.6404 (18)	0.1813 (25)	0.1172 (30)	71	136	185	102	-225	-19
C(17)	0.6585 (16)	0.2476 (23)	-0.0018 (25)	57	159	110	27	-142	38

Tab. 1 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	$2\beta_{12}$	$2\beta_{23}$	$2\beta_{13}$
C(18)	0.6219 (17)	0.3582 (24)	-0.0101 (22)	63	189	39	-65	11	-50
C(19)	0.5698 (15)	0.3922 (18)	0.1117 (18)	52	96	0	36	40	-19
S(4)	0.1321 (4)	-0.0169 (4)	-0.1455 (6)	44	71	123	49	-36	37
S(5)	-0.0490 (4)	0.1203 (4)	-0.1590 (5)	48	64	115	34	-10	8
S(6)	0.0544 (3)	0.1338 (4)	0.0907 (5)	47	58	112	30	-29	0
C(20)	0.0273 (11)	0.0490 (15)	-0.0410 (20)	3	42	67	27	-7	45
C(21)	0.1600 (12)	0.0704 (15)	-0.3106 (20)	6	44	66	40	0	51
C(22)	0.1110 (13)	0.0542 (18)	-0.4192 (20)	21	88	42	52	48	37
C(23)	0.1353 (14)	0.1173 (17)	-0.5495 (22)	34	68	103	72	-36	-35
C(24)	0.2022 (15)	0.1929 (16)	-0.5681 (20)	55	40	67	14	13	12
C(25)	0.2477 (12)	0.2045 (15)	-0.4555 (21)	7	41	94	-1	-38	29
C(26)	0.2244 (12)	0.1389 (14)	-0.3279 (19)	17	26	51	35	10	71
C(27)	-0.0351 (13)	0.2624 (16)	-0.1585 (21)	22	47	75	1	6	1
C(28)	0.0293 (12)	0.3222 (16)	-0.2514 (23)	10	37	148	18	38	31
C(29)	0.0340 (17)	0.4319 (18)	-0.2551 (26)	64	42	148	12	-30	24
C(30)	-0.0316 (15)	0.4881 (16)	-0.1657 (23)	67	19	145	-4	-37	-21
C(31)	-0.0968 (17)	0.4337 (17)	-0.0743 (25)	86	27	140	33	12	46
C(32)	-0.1002 (15)	0.3209 (17)	-0.0625 (22)	53	52	89	3	-25	37
C(33)	0.1700 (13)	0.1692 (16)	0.0461 (19)	27	43	40	5	-4	15
C(34)	0.2415 (14)	0.0920 (18)	0.0778 (23)	38	69	95	41	-89	-10
C(35)	0.3304 (14)	0.1299 (19)	0.0549 (24)	35	98	120	82	-14	-38
C(36)	0.3505 (19)	0.2322 (23)	0.0046 (27)	85	115	113	-34	-9	122
C(37)	0.2836 (19)	0.3072 (20)	-0.0236 (26)	119	74	117	-78	-95	-14
C(38)	0.1928 (15)	0.2733 (18)	-0.0064 (21)	44	79	62	-5	-49	15

C. Ergebnisse und Diskussion

In der Elementarzelle befinden sich zwei zentrosymmetrische unabhängige Moleküle des Hexakis(phenylthio)äthans. Abb. 1 zeigt eine Projektion der Struktur längs der Richtung [001]. Die Lage der beiden Moleküle ist perspektivisch in Abb. 2 dargestellt. In den zwei Molekülen sind die sechs Schwefelatome nahezu über eine halbe Innendiagonale parallel verschoben, was mehr oder weniger auch für die Kohlenstoffatome in einem der Phenylringe gilt (Tab. 2). Diese Anordnung erklärt die beobachtete Pseudoinnenzentrierung. Es ist nunmehr wichtig, wie die zentralen C—C-Bindungen in den beiden Molekülen relativ zueinander angeordnet sind: Der Winkel

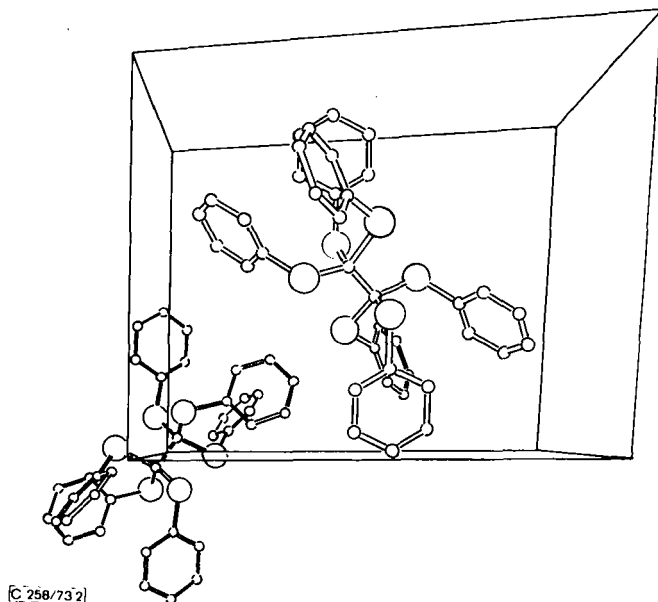


Abb. 2. Die Lage der beiden Moleküle von 4 in der Elementarzelle

Tab. 2. Die Pseudoinnenzentrierung der S-Atome und der C-Atome in zwei Phenylringen^{a)}

		Δx	Δy	Δz
S(1)	----> S(4)	0.5041	0.5294	0.5114
S(2)	----> S(5')	0.5093	0.5018	0.4914
S(3)	----> S(6'')	0.5256	0.4987	0.4745
C(8'')	----> C(27)	0.4725	0.5013	0.5243
C(9'')	----> C(28)	0.4828	0.4986	0.5852
C(10'')	----> C(29)	0.4785	0.5038	0.5827
C(11'')	----> C(30)	0.4562	0.4949	0.5281
C(12'')	----> C(31)	0.4421	0.4929	0.4699
C(13'')	----> C(32)	0.4470	0.4919	0.4579

^{a)} Die mit ' und '' angegebenen Atome werden durch Inversion und Translation aus den in Tab. 1 aufgeführten Koordinaten erhalten.

zwischen ihnen beträgt 102° . Die Tatsache, daß die Pseudoinnenzentrierung nicht die zentrale C—C-Bindung betrifft, hat zur Folge, daß die über die halbe Innendiagonale der Zelle verschobenen zwei Gruppen von drei Schwefelatomen — jede für sich — nicht mehr nur einem C-Atom zugeordnet sind: bei der Translation hat gleichsam ein Schwefel-Kohlenstoff-Bindungspartnertausch stattgefunden. Der Umstand, daß ein derartiger Austausch überhaupt möglich ist, ohne Darstellung einer anomalen Geometrie, fordert eine nahezu exakte Oktaederlage der S-Atome (siehe Abb. 3 und Tab. 3); der Wert des Winkels zwischen den zentralen C—C-Bindungen

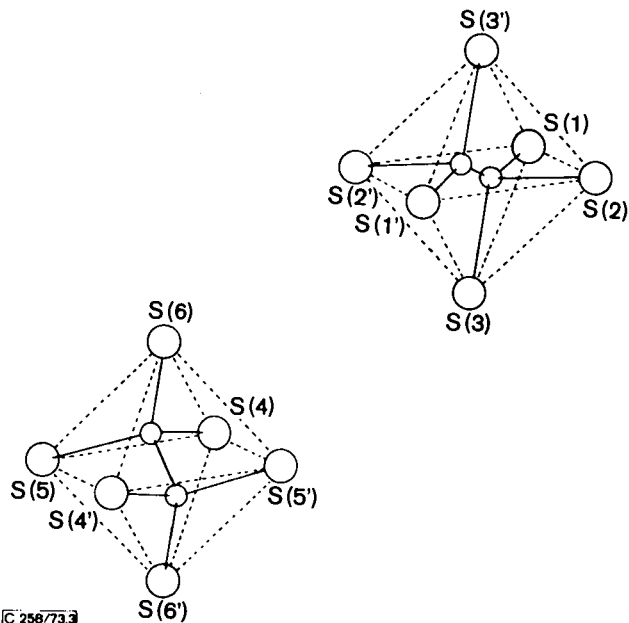


Abb. 3. Die Oktaederlage der Schwefelatome in den beiden unabhängigen Molekülen von 4

Tab. 3. Die Abstände zwischen den S-Atomen in den Oktaedern

S(1)—S(2)	3.09 Å	S(4)—S(5)	3.09 Å
S(1)—S(3)	3.10	S(4)—S(6)	3.11
S(2)—S(3)	3.09	S(5)—S(6)	3.08
S(1)—S(2')	3.11	S(4)—S(5')	3.13
S(1)—S(3')	3.12	S(4)—S(6')	3.13
S(2)—S(3')	3.12	S(5)—S(6')	3.13
S(1)—S(1')	4.39	S(4)—S(4')	4.41
S(2)—S(2')	4.37	S(5)—S(5')	4.39
S(3)—S(3')	4.41	S(6)—S(6')	4.40
S(1)—S(1') S(2)—S(2') S(3)—S(3')	} : x, y, z → 1-x, 1-y, 1-z	S(4)—S(4') S(5)—S(5') S(6)—S(6')	} : x, y, z → -x, -y, -z

(102°) nähert sich dem theoretischen Wert von 109.5° des Winkels der Innendiagonalen des um den Schwefeloktaeder beschriebenen Kubus. In Abb. 4 sind die Bindungsverhältnisse der S- und C-Atome in den zwei Oktaedern in einem Bild zusammengefaßt. Die aus den Atomlagen berechneten Bindungslängen und -Winkel mit den Standardabweichungen sind in Tab. 4 aufgeführt. Tab. 5 zeigt die Winkel zwischen den im Rahmen der Fehlergrenze ebenen Phenylyringen in den zwei Molekülen.

Die Röntgenstrukturanalyse beweist, daß die Struktur 4 korrekt ist. In Abb. 5 sind die wichtigsten, der Tab. 3 und 4 entnommenen Abstände und Winkel nochmals angegeben. Wie man sieht, geht mit der Aufweitung der „äußeren“ Tetraederwinkel

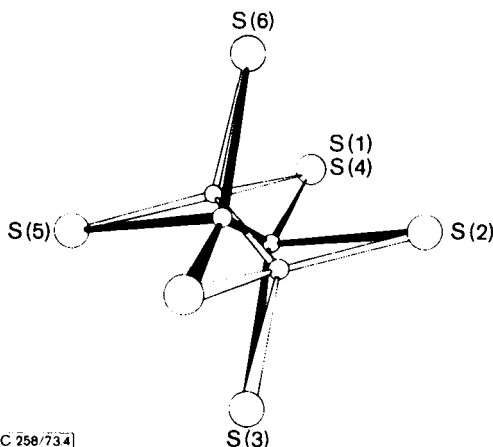


Abb. 4. Die über die halbe Innendiagonale zusammengeschobenen S-Atome der beiden unabhängigen Moleküle: S(1) liegt auf S(4), S(2) auf S(5), S(3) auf S(6), S(5) auf S(2') und S(6) auf S(3').

Die offenen Bindungsstreifen entsprechen dem einen, die geschwärtzten dem anderen unabhängigen Molekül. Die beiden zentralen C—C-Bindungen sind jedoch nicht zusammenschiebbar

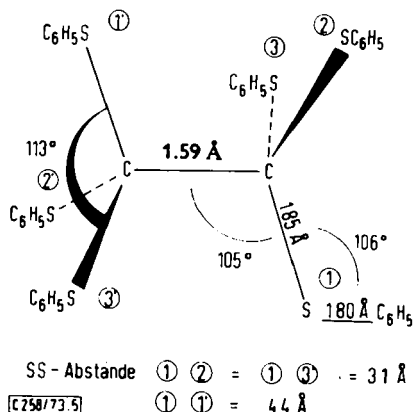


Abb. 5. Abstände und Winkel um die zentrale Äthanbindung von 4

Tab. 4. Bindungslängen und -Winkel mit den Standardabweichungen in Klammern angegeben

S(1) —C(1)	1.86 (2) Å	S(4) —C(20)	1.88 (2) Å
S(1) —C(2)	1.82 (2)	S(4) —C(21)	1.81 (2)
S(2) —C(1)	1.86 (2)	S(5) —C(20)	1.85 (2)
S(2) —C(8)	1.81 (2)	S(5) —C(27)	1.78 (2)
S(3) —C(1)	1.83 (2)	S(6) —C(20)	1.84 (2)
S(3) —C(14)	1.83 (2)	S(6) —C(33)	1.76 (2)
C(1) —C(1')	1.59 (3)	C(20) —C(20')	1.56 (3)
C(2) —C(3)	1.34 (3)	C(21) —C(22)	1.41 (3)
C(3) —C(4)	1.39 (3)	C(22) —C(23)	1.40 (3)
C(4) —C(5)	1.36 (3)	C(23) —C(24)	1.38 (3)
C(5) —C(6)	1.36 (3)	C(24) —C(25)	1.39 (3)
C(6) —C(7)	1.38 (3)	C(25) —C(26)	1.39 (3)
C(7) —C(2)	1.44 (3)	C(26) —C(21)	1.29 (3)
C(8) —C(9)	1.32 (3)	C(27) —C(28)	1.38 (3)
C(9) —C(10)	1.41 (3)	C(28) —C(29)	1.36 (3)
C(10) —C(11)	1.39 (4)	C(29) —C(30)	1.38 (3)
C(11) —C(12)	1.37 (3)	C(30) —C(31)	1.34 (3)
C(12) —C(13)	1.40 (3)	C(31) —C(32)	1.39 (3)
C(13) —C(8)	1.43 (3)	C(32) —C(27)	1.43 (3)
C(14) —C(15)	1.39 (3)	C(33) —C(34)	1.42 (3)
C(15) —C(16)	1.43 (4)	C(34) —C(35)	1.39 (3)
C(16) —C(17)	1.33 (4)	C(35) —C(36)	1.33 (4)
C(17) —C(18)	1.43 (4)	C(36) —C(37)	1.35 (4)
C(18) —C(19)	1.37 (3)	C(37) —C(38)	1.41 (4)
C(19) —C(14)	1.34 (3)	C(38) —C(33)	1.38 (3)
S(1) —C(1) —S(2)	112 (1)°	S(4) —C(20) —S(5)	112 (1)°
S(1) —C(1) —S(3)	115 (1)	S(4) —C(20) —S(6)	113 (1)
S(2) —C(1) —S(3)	114 (1)	S(5) —C(20) —S(6)	113 (1)
S(1) —C(2) —C(3)	123 (1)	S(4) —C(21) —C(22)	116 (1)
S(1) —C(2) —C(7)	116 (1)	S(4) —C(21) —C(26)	121 (1)
S(2) —C(8) —C(9)	121 (1)	S(5) —C(27) —C(28)	125 (1)
S(2) —C(8) —C(13)	115 (1)	S(5) —C(27) —C(32)	118 (1)
S(3) —C(14) —C(15)	115 (1)	S(6) —C(33) —C(34)	121 (1)
S(3) —C(14) —C(19)	120 (1)	S(6) —C(33) —C(38)	120 (1)
C(1) —S(1) —C(2)	105 (1)	C(20) —S(4) —C(21)	106 (1)
C(1) —S(2) —C(8)	106 (1)	C(20) —S(5) —C(27)	106 (1)
C(1) —S(3) —C(14)	107 (1)	C(20) —S(6) —C(33)	109 (1)
C(1') —C(1) —S(1)	104 (1)	C(20') —C(20) —S(4)	104 (1)
C(1') —C(1) —S(2)	103 (1)	C(20') —C(20) —S(5)	105 (1)
C(1') —C(1) —S(3)	107 (1)	C(20') —C(20) —S(6)	108 (1)
C(2) —C(3) —C(4)	121 (2)	C(21) —C(22) —C(23)	117 (2)
C(3) —C(4) —C(5)	118 (2)	C(22) —C(23) —C(24)	121 (2)
C(4) —C(5) —C(6)	124 (2)	C(23) —C(24) —C(25)	119 (2)
C(5) —C(6) —C(7)	119 (2)	C(24) —C(25) —C(26)	119 (2)
C(6) —C(7) —C(2)	117 (2)	C(25) —C(26) —C(21)	121 (2)
C(7) —C(2) —C(3)	121 (2)	C(26) —C(21) —C(22)	123 (2)
C(8) —C(9) —C(10)	124 (2)	C(27) —C(28) —C(29)	123 (2)
C(9) —C(10) —C(11)	112 (2)	C(28) —C(29) —C(30)	119 (2)
C(10) —C(11) —C(12)	125 (2)	C(29) —C(30) —C(31)	120 (2)
C(11) —C(12) —C(13)	121 (2)	C(30) —C(31) —C(32)	122 (2)
C(12) —C(13) —C(8)	114 (2)	C(31) —C(32) —C(27)	118 (2)
C(13) —C(8) —C(9)	123 (2)	C(32) —C(27) —C(28)	117 (2)

Tab. 4 (Fortsetzung)

C(14)–C(15)–C(16)	114 (2)	C(33)–C(34)–C(35)	117 (2)
C(15)–C(16)–C(17)	123 (3)	C(34)–C(35)–C(36)	123 (2)
C(16)–C(17)–C(18)	121 (2)	C(35)–C(36)–C(37)	121 (2)
C(17)–C(18)–C(19)	117 (2)	C(36)–C(37)–C(38)	119 (2)
C(18)–C(19)–C(14)	121 (2)	C(37)–C(38)–C(33)	122 (2)
C(19)–C(14)–C(15)	125 (2)	C(38)–C(33)–C(34)	118 (2)
C(1) → C(1') : x, y, z	→	–x+1, –y+1, –z+1	
C(20) → C(20') : x, y, z	→	–x, –y, –z	

Tab. 5. Die Winkel zwischen den Phenylringen in den zwei Molekülen

Ring I – Ring II	69°	Ring IV – Ring V	76°
I – III	56	IV – VI	58
II – III	60	V – VI	49
I – V	89	II – V	33
I – VI	76	II – VI	23
I – IV	89	II – IV	80
III – IV	78	III – V	33
III – VI	66		

des Äthans von 109 auf 113° eine Verlängerung des C–C-Abstandes ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ 1.53 Å) auf 1.59 bzw. 1.56 Å einher⁹⁾. Durch die Stauchung der sechs S-Atome aufeinander zu wird der Abstand zwischen am selben C-Atom gebundenen Schwefeln gleich dem zwischen *gauche*-artig an den beiden verschiedenen C-Atomen angeordneten S-Atomen. Dies führt zur Oktaedergeometrie der sechs Schwefelatome (Abb. 3 und 4).

⁹⁾ Die daraus resultierende Schwächung der Bindung sollte allerdings nicht zu einem Absinken der Bindungsenergie von 83 kcal/mol (C_2H_6) auf unter 30 kcal/mol⁴⁾ führen, so daß unsere Interpretation der Substituenteneinflüsse auf die Dissoziationstemperatur⁴⁾ von $(\text{RS})_3\text{C}-\text{C}(\text{SR})_3$ und der ESR-Messungen⁵⁾ bestätigt ist, die für eine geringe Stabilität der durch Dissoziation gebildeten Radikale sprechen: nicht die geschwächte C–C-Bindung, sondern große sterische Behinderung zwischen den an den Schwefel gebundenen Gruppen R verursacht die beobachtete leichte C–C-Dissoziation.