

## Kristallstruktur von $S,S'$ -Diäthylthiooxalat $(CO-SC_2H_5)_2$

Gertrud Kiel\*, Martin Dräger und Ulrich Reuter

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität Mainz,  
D-6500 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24

Eingegangen am 17. Dezember 1973

Die Struktur des  $S,S'$ -Diäthylthiooxalats wurde aus Röntgenbeugungsdaten, gewonnen mit  $MoK\alpha$ -Strahlung bei  $-60 \pm 5^\circ C$ , berechnet. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$ , Nr. 14, mit den Gitterkonstanten  $a = 4.760$ ,  $b = 10.744$ ,  $c = 10.063 \text{ \AA}$  und  $\beta = 121.8^\circ$ . Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle  $(CO-SC_2H_5)_2$ . Diese ordnen sich in Richtung der  $2_1$ -Achsen symmetrisch zu den Symmetriezentren in  $1/2,0,0$  und in der Zellmitte. Die Verfeinerung führte zu einem konventionellen  $R$  von 0.058.

### Crystal Structure of $S,S'$ -Diethyl Dithiooxalate $(CO-SC_2H_5)_2$

The structure of  $(CO-SC_2H_5)_2$  was calculated from a data set collected by X-ray diffraction with  $MoK\alpha$ -radiation at a temperature of about  $-60^\circ C$ . The compound crystallizes in the space group  $P2_1/c$  with cell constants  $a = 4.760$ ,  $b = 10.744$ ,  $c = 10.063 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 121.8^\circ$ . The unit cell contains two molecules of  $(CO-SC_2H_5)_2$ , which are oriented along the  $2_1$  axes symmetrically to the centres of symmetry in  $1/2,0,0$  and in the centre of the unit cell. The refinement ran to an  $R$  of 0.058.

$(CO-SC_2H_5)_2$  wurde erstmalig von Jones und Tasker<sup>1)</sup> dargestellt. Seither wurde das Dithiolat-Ion  $(CO-S)_2^{2-}$  in vielfältiger Weise zur Komplexbildung verwendet<sup>2-6)</sup>.

Strukturanalytische Daten sind allerdings bis auf eine frühe Arbeit von Cox et al.<sup>7)</sup> über die Strukturen von  $K_2[Ni(C_2O_2S_2)_2]$  und  $K_2[Pd(C_2O_2S_2)_2]$ , die jedoch keine Angaben über Bindungsabstände und Winkel enthält, bisher noch nicht publiziert worden<sup>9)</sup>. Daher schien es uns interessant, die Struktur des freien Esters aufzuklären.

### Kristallpräparation

Der relativ niedrige Schmelzpunkt von  $27^\circ C$  und die Feuchtigkeitsempfindlichkeit des nach Jones und Tasker<sup>1)</sup> dargestellten Esters bereiteten einige Schwierigkeiten bei der Kristallpräparation. Die Kristalle wurden aus einer Diäthylätherlösung direkt vor der Präparation gewonnen. Versuche, die Kristalle in eine Glaskapillare einzuschmelzen, scheiterten daran, daß ein bei der Präparation sich bildender Schmelzfilm an der Glaswand auch bei erneutem

1) H. O. Jones und H. S. Tasker, J. Chem. Soc. **95**, 1909 (1904).

2) C. S. Robinson und H. O. Jones, J. Chem. Soc. **101**, 62 (1912).

3) W. A. Deskin, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5680 (1958).

4) F. A. Dwyer und A. M. Sargeson, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2335 (1959).

5) K. R. Butler und M. R. Snow, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8**, 541 (1972).

6) D. Coucouvanis und D. Piltingsrud, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5556 (1973).

7) E. G. Cox, W. Wardlaw und K. C. Webster, J. Chem. Soc. **1935**, 1475.

8) H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, Acta Crystallogr. **17**, 1040 (1964).

9) D. Coucouvanis und F. J. Hollander, Inorg. Chem., im Druck, Struktur von  $Fe(S_2C_2O_2)_3(PPH_3)_2Ag_3$ .

Einfrieren keine definierte Kristallposition zuließ. So wurde der zur Messung verwendete Kristall in eine Glaskapillare in gemörserte Glassplitter eingebettet und so fixiert. Das Röhrchen wurde gegen Feuchtigkeit mit Schellak verschlossen.

Der zur Messung verwendete Kristall hatte angenähert die Form eines Ellipsoids bei einer Länge von 0.1 mm und im Querschnitt 0.05 bzw. 0.03 mm für die große bzw. die kleine Halbachse.

### Kristallvermessung

Die Datensammlung wurde durchgeführt mit dem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Firma Enraf-Nonius unter Verwendung der zugehörigen Tieftemperatureinrichtung. Die eingestellte Temperatur von etwa  $-60 \pm 5^\circ\text{C}$  wurde im Stickstoffstrom in etwa 5 mm Abstand vom Kristall gemessen. Strahlenquelle war eine Mo-Röhre mit vorgeschaltetem Graphitmonochromator ( $\lambda_{\alpha_1} = 0.70926 \text{ \AA}$ ).

Die Zählrohröffnung betrug vertikal 4 mm, horizontal  $(4 + 2 \cdot \text{tg } \vartheta) \text{ mm}$ . Gemessen wurde im  $\omega/2\vartheta$ -scan mit einem Scan-winkel von  $(1.3 + 0.5 \cdot \text{tg } \vartheta)^\circ$ . Gewünscht wurden 3000 Counts bei einer maximalen Zählzeit von 3 min je Reflex.

Insgesamt wurden 828 unabhängige Reflexe ( $\vartheta_{\text{max}} = 25^\circ$ ) gemessen. Bei einem Schwellenwert von zwei Standardabweichungen wurden 582 Reflexe als meßbare Reflexe für die Rechnung benutzt. Drei Standardreflexe dienten mit jeweils 31 Meßwerten zur Skalierung des Datensatzes.

55 symmetrieäquivalente, doppelt gemessene Reflexe wurden gemittelt. Dafür ergab sich ein  $R$ -Wert von 0.015<sup>10)</sup>. Die Daten wurden der üblichen Reduktion unterworfen. Extinktions- und Absorptionskorrekturen wurden nicht vorgenommen. Die verwendeten Streufaktoren entstammen der Publikation von Hanson et al.<sup>8)</sup>

Für die grobe Bestimmung der Strukturparameter wurde der CDC 3300-Rechner des Rechenzentrums der Universität Mainz benutzt. Die Verfeinerung der Struktur wurde durchgeführt auf dem Univac 1106-Rechner im Rechenzentrum der Universität Freiburg (X-Ray-System, Version Juli 1970).

### Gang der Strukturbestimmung

$(\text{CO} - \text{SC}_2\text{H}_5)_2$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$ , Nr. 14, mit den Gitterkonstanten  $a = 4.760$ ,  $b = 10.744$ ,  $c = 10.063 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 121.8^\circ$ <sup>11)</sup>. Aus der nach der Schwabemethode bestimmten Dichte von  $1.35 \text{ g/cm}^3$  berechnet sich ein Zellinhalt von  $Z = 2$  Formeleinheiten. Daraus ergibt sich eine röntgenographische Dichte von  $1.353 \text{ g/cm}^3$ .

Bei zwei Formeleinheiten  $(\text{CO} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5)_2$  je Elementarzelle muß notwendig die Hälfte des Moleküls vierzählige Punktlagen besetzen. Daraus folgt, daß das Symmetriezentrum des Moleküls eine zweizählige Punktlage einnehmen muß, also in ein Symmetriezentrum der Zelle fällt. Mit diesen Voraussetzungen ließ sich leicht die Position des Schwefelatoms aus der Patterson-Synthese entnehmen. Anschließende Fourier-Synthesen lieferten die Positionen für das Sauerstoff- und die drei Kohlenstoffatome.

Die isotrope Verfeinerung führte für diese Atome bis zu einem  $R$  von 0.101. Die anisotrope Verfeinerung (Full Matrix-Methode) lief bis zu einem  $R$  von 0.073. Die Differenzsynthese im Anschluß hieran zeigte eindeutig die Lagen der Wasserstoffatome.

<sup>10)</sup>  $R = \sum |I - I_{\text{gemittelt}}| / \sum I_{\text{gemittelt}}$ .

<sup>11)</sup> Diffraktometerdaten.

Nach zwei isotropen Verfeinerungszyklen der Wasserstoffatombpositionen zeigte die Struktur einen *R*-Wert von 0.058 und ließ sich nicht weiter verfeinern.

Die berechneten Parameter und Temperaturfaktoren sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben<sup>12)</sup>.

Tab. 1. Lageparameter (angegeben sind die Atome der zentralen Moleküleinheit der Abb. 2)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H 1	0.1275	0.0579	0.4282
H 2	0.3259	0.1759	0.4087
H 3	0.4256	0.0958	0.5962
H 4	0.0531	0.2102	0.6029
H 5	-0.0615	0.2728	0.4015
C 1	0.2705	0.1364	0.4927
C 2	0.0891	0.2565	0.0111
C 3	0.3897	0.4420	0.4709
O	0.2605	0.4066	0.3371
S	0.3565	0.1271	0.1194

Tab. 2. Temperaturfaktoren (*U* und *U<sub>ij</sub>* multipliziert mit 10<sup>2</sup>)

Atom	<i>U</i>	<i>U<sub>11</sub></i>	<i>U<sub>22</sub></i>	<i>U<sub>33</sub></i>	<i>U<sub>12</sub></i>	<i>U<sub>13</sub></i>	<i>U<sub>23</sub></i>
H 1	4.08						
H 2	7.49						
H 3	2.58						
H 4	3.69						
H 5	2.75						
C 1		5.27	6.10	7.02	-0.66	3.36	0.05
C 2		3.73	6.53	5.23	0.13	2.18	-0.80
C 3		3.90	5.23	4.20	1.00	2.13	0.14
O		7.09	6.92	4.41	-1.03	2.83	-0.79
S		4.66	5.84	4.05	-0.26	2.34	-0.52

Tab. 3. Intramolekulare Abstände und Winkel

Abstand (Å)		Winkel (°)	
C 3-C 3'	1.533	H 1-C 1-C 2	117.2
C 3-O	1.209	H 1-C 1-H 2	100.0
C 3-S	1.749	H 1-C 1-H 3	100.0
C 2-S	1.811	H 2-C 1-H 3	128.6
C 2-H 5	0.999	H 2-C 1-C 2	100.7
C 2-H 4	1.084	H 3-C 1-C 2	111.1
C 2-C 1	1.508	C 2-S-C 3	99.4
C 1-H 1	1.063	C 3'-C 3-S	111.8
C 1-H 2	1.096	O-C 3-S	126.5
C 1-H 3	1.004	S-C 2-H 4	96.8
		H 4-C 2-C 1	102.1
		H 5-C 2-C 1	103.2
		C 1-C 2-S	113.2
		H 5-C 2-S	106.9
		C 3'-C 3-O	121.7

<sup>12)</sup> Listen der Strukturparameter können bei den Autoren angefordert werden.

### Beschreibung der Struktur

Die Moleküle kristallisieren in der *trans*-Form und ordnen sich in ihrer längsten Ausdehnung in Richtung der  $2_1$ -Achsen symmetrisch zu den Symmetriezentren in  $1/2, 0, 0$  und im Mittelpunkt der Zelle. Abb. 1 gibt ein solches Molekül parallel zu  $a$  gesehen mit den entsprechenden Schwingungsellipsoiden der Atome wieder.

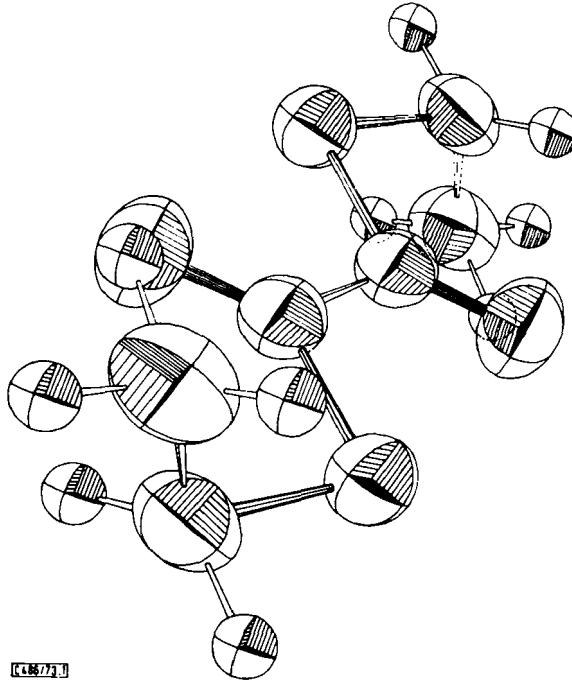


Abb. 1.  $(\text{CO}-\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ -Molekül mit Schwingungsellipsoiden, gesehen parallel zu  $a$

Die Abb. 2 zeigt, ebenfalls parallel zu  $a$  gesehen, die Lage der Moleküle in der Elementarzelle mit den angrenzenden Elementarzellen. Die intramolekularen Bindungsabstände und Winkel sind in Tab. 3 wiedergegeben und in Abb. 3 in das zentrale Molekül der Abb. 2 eingetragen.

Die Struktur läßt sich am besten auffassen als Schichtstruktur mit Schichten von Molekülen parallel  $(001)$  in  $z = 0$  und  $z = 1/2$ . Der Zusammenhalt der Struktur ist gegeben durch rein van der Waalssche Kräfte.

Die gefundenen intramolekularen Abstände und Winkel haben die für die vorhandenen Bindungsverhältnisse zu erwartende Größenordnung. Bei den Abständen und Winkeln wurde auf die Angabe von Fehlern verzichtet, da wegen der schwierigen experimentellen Bedingungen keine exakten Fehlerbestimmungen für die Gitterdimensionen vorgenommen werden konnten.

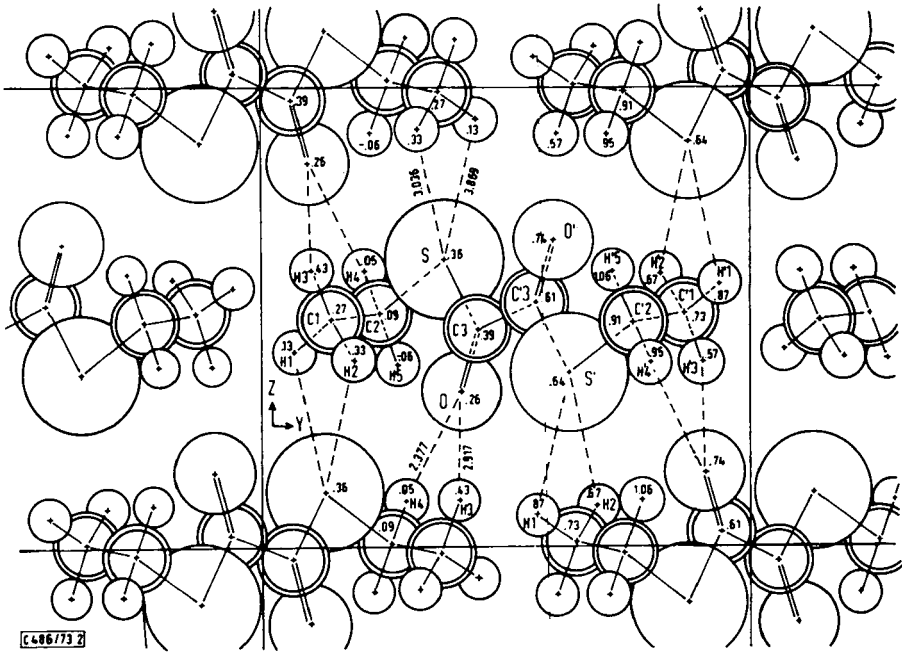


Abb. 2. Anordnung der  $(\text{CO}-\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ -Moleküle in der Elementarzelle mit Angabe der kürzesten intermolekularen Abstände (gestrichelte Linien). Durch ' sind die jeweils zentrosymmetrisch äquivalenten Atome gekennzeichnet. Die Zahlen an den Atomen geben den Parameter in *x*-Richtung an

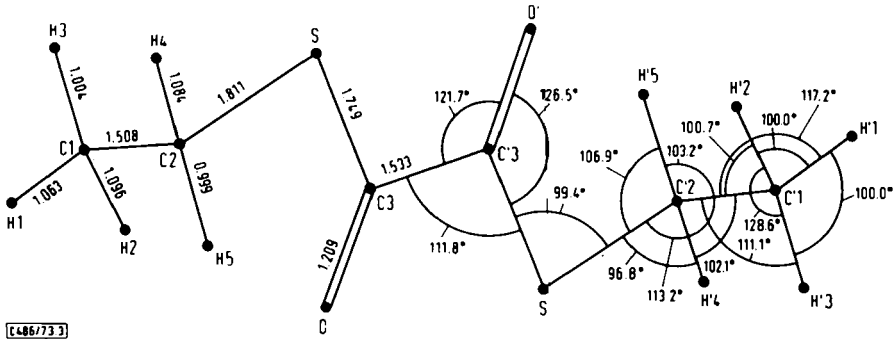


Abb. 3. Zentrale Einheit der Abb. 2 mit eingezeichneten Abständen und Winkeln

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gilt unser Dank für die Bereitstellung des Diffraktometers und finanzieller Mittel.