

Kristallstruktur des Kaliumsalzes des 1,2-Dithiooxalsäure-S-methylesters, $K[\text{COS}-\text{CO}-\text{SCH}_3]$

Rainer Mattes*, Wolfgang Meschede und Ulrich Niemer

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

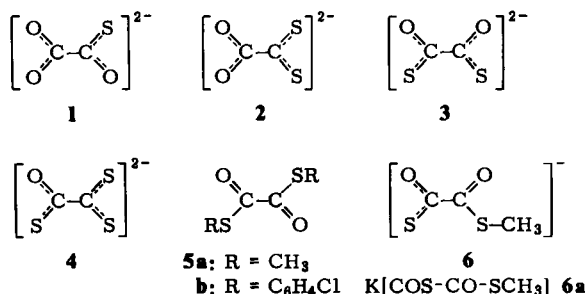
Eingegangen am 15. Oktober 1976

$K[\text{COS}-\text{CO}-\text{SCH}_3]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Das Anion $[\text{COS}-\text{CO}-\text{SCH}_3]^-$ ist nahezu planar. Die Schwefelatome stehen in *cis*-Stellung zueinander.

The Crystal Structure of Potassium *S*-Methyl 1,2-Dithiooxalate, $K[\text{COS}-\text{CO}-\text{SCH}_3]$

The title compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$. The $[\text{COS}-\text{CO}-\text{SCH}_3]^-$ ion is approximately planar, with sulfur atoms in *cis*-position.

Die Thiooxalat-Anionen $[\text{CO}_2-\text{COS}]^{2-}$ (1)¹⁾, $[\text{CO}_2-\text{CS}_2]^{2-}$ (2)²⁾, $[\text{COS}-\text{COS}]^{2-}$ (3)³⁾ und $[\text{COS}-\text{CS}_2]^{2-}$ (4)⁴⁾ besitzen im kristallinen Zustand und in Lösung¹⁾ nicht-planare Konformationen mit Interplanarwinkeln zwischen 77 und 90°. Diester der Oxalsäure⁵⁾ und der 1,2-Dithiooxalsäure^{6,7)} (5) nehmen in der Regel im festen Zustand



eine *trans*-koplanare Konformation ein. Eine Ausnahme mit einer nahezu planaren *cis*-Konfiguration bildet wegen der extremen Raumbeanspruchung der Alkylgruppen der Oxalsäure-bis(di-*tert*-butylmethylester)⁸⁾. Über die Konfiguration der Monoester

¹⁾ W. Stork, Dissertation, Univ. Münster 1975; R. Mattes, W. Stork und J. Kahlenberg, Spectrochim. Acta, im Druck.

²⁾ R. Mattes und W. Meschede, Chem. Ber. 109, 1832 (1976).

³⁾ R. Mattes, W. Meschede und W. Stork, Chem. Ber. 108, 1 (1975).

⁴⁾ W. Meschede und R. Mattes, Chem. Ber. 109, 2510 (1976).

⁵⁾ M. W. Dougill und G. A. Jeffrey, Acta Crystallogr. 6, 831 (1953).

⁶⁾ G. Kiel, M. Dräger und U. Reuter, Chem. Ber. 107, 1483 (1974).

⁷⁾ M. A. Pelinghelli, A. Tiripiccho und M. Tiripiccho Camellini, Cryst. Struct. Commun. 1974, 159 [C. A. 80, 101 149 (1974)].

⁸⁾ G. Adiwidjaja und J. Voß, Chem. Ber. 109, 761 (1976).

von Oxalsäure und der Thiooxalsäuren bzw. deren Salze ist bisher nichts bekannt, sieht man von schwingungsspektroskopischen Messungen am $K[CO_2-CO-OCH_3]$ ab⁹⁾. Wir haben daher jetzt in Fortführung unserer strukturellen und schwingungsspektroskopischen Arbeiten zur Konformation von Thioderivaten der Oxalsäure die Kristallstruktur von $K[COS-CO-SCH_3]$ (**6a**) aufgeklärt.

Ergebnisse und Diskussion

6a kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Zellabmessungen $a = 6.367(2) \text{ \AA}$, $b = 12.525(9) \text{ \AA}$, $c = 8.321(4) \text{ \AA}$, $\beta = 107.58(3)^\circ$ und 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Atomparameter sowie Abstände und Winkel sind in den Tabellen 1 und 2 enthalten. Abb. 1 gibt die Struktur von **6**, Abb. 2 die Anordnung der Anionen innerhalb der Elementarzelle wieder.

Tab. 1. Orts- und Temperaturparameter von **6a**. Die Ortsparameter sind mit 10^{-4} zu multiplizieren. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimale

Atom	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
K	5264(2)	3258(1)	4336(2)	3.01(7)	2.51(6)	2.79(7)	-0.22(6)	1.00(6)	-0.03(6)
S(1)	8149(3)	5669(1)	1128(2)	2.75(8)	2.71(8)	2.56(8)	0.20(7)	1.42(7)	0.18(7)
S(2)	4447(3)	7328(1)	-0405(2)	3.66(9)	3.16(8)	2.53(9)	0.44(7)	0.99(7)	0.72(7)
O(1)	5972(7)	5272(3)	3290(5)	3.3(2)	2.6(2)	2.7(2)	0.3(2)	1.5(2)	1.0(2)
O(2)	3185(7)	6928(4)	2243(6)	2.9(2)	4.5(3)	3.1(2)	1.1(2)	1.6(2)	0.7(2)
O(1)	6102(9)	5807(5)	2109(7)	2.1(3)	1.9(3)	2.1(3)	-0.3(2)	0.6(2)	-0.5(2)
O(2)	4413(10)	6724(5)	1401(8)	2.3(3)	2.4(3)	1.9(3)	-0.5(3)	0.2(3)	-0.3(3)
O(3)	9949(10)	4717(5)	2560(8)	3.0(3)	3.1(3)	3.4(4)	1.6(3)	0.8(3)	1.4(3)

[446/76, tab. 1]

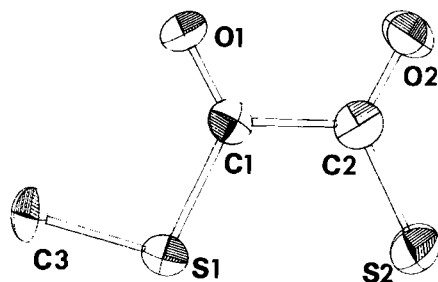
Tab. 2. Abstände (in \AA) und Winkel (in Grad) in **6a**

C(1)–C(2)	1.562(9)	C(2)–O(2)	1.224(8)
C(1)–O(1)	1.213(7)	C(2)–S(2)	1.688(6)
C(1)–S(1)	1.743(6)	C(3)–S(1)	1.825(7)
S(1)–S(2)	3.112(3)	K–S(1)	3.452(2)
K–O(1)	2.750(4); 2.975(4)	K–O(2)	2.727(5); 2.753(5)
K–S(2)	3.412(2); 3.418(3); 3.571(3)		
O(1)–C(1)–S(1)	124.6(5)	O(2)–C(2)–S(2)	126.7(5)
O(1)–C(1)–C(2)	120.3(5)	O(2)–C(2)–C(1)	115.1(5)
S(1)–C(1)–C(2)	115.0(4)	S(2)–C(2)–C(1)	118.2(4)
C(1)–S(1)–C(3)	99.8(3)		
Interplanarwinkel	O(1)–C(1)–C(2)–O(2)	9.9	
Abstände von der mittleren Ebene durch alle Atome des Anions			
C(1)	0.083	O(2)	-0.178
O(2)	-0.024	S(1)	0.010
C(3)	-0.136	S(2)	0.076
O(1)	0.170		

Das Anion **6** ist nahezu planar. Der Interplanarwinkel zwischen den beiden COS-Gruppen beträgt 9.8° , der maximale Abstand eines Atomes von der mittleren Ebene

⁹⁾ H. O. Desseyn, B. J. van der Veken und M. A. Herman, Bull. Soc. Chim. Belg. **85**, 3 (1976).

nur 0.178 Å. Die beiden Schwefelatome stehen in *cis*-Stellung zueinander. Der Abstand der beiden Schwefelatome liegt mit 3.112(3) Å deutlich unter der Summe der van der Waals'schen Radien. Mit dieser Konformation weicht **6** von allen bisher strukturell untersuchten einfachen Derivaten der 1,2-Dithiooxalsäure ab: Im Anion **3** und im *N,N*-Dimethyldithiooxamid, $(\text{CH}_3)_2\text{NCS}-\text{CSNH}_2$,¹⁰⁾ stehen die beiden Molekülhälften mit Interplanarwinkeln von 76.5 bzw. 86.9°, ausgehend von der *trans*-Form, nahezu senkrecht aufeinander, während Dithiooxamid, $(\text{H}_2\text{N}-\text{CS})_2$,¹¹⁾ und die *S,S'*-Diester **5a, b**,^{6, 7)} eine planare *trans*-Konformation besitzen. Die intramolekularen Schwefel-Schwefel-Abstände in diesen Verbindungen unterschreiten den Wert von 3.70 Å nicht. Eine der planaren *cis*-Konformation von **6** ähnliche Konformation findet sich auch in zahlreichen 1,2-Dithiooxalato-Komplexen, bei denen planare Chelat-Fünfringe ausgebildet werden^{12, 13)}. Die kürzesten intramolekularen Schwefel-Schwefel-Kontakte betragen hier 3.156(3) Å.



C 446/76. I u. 2

Abb. 1 (links). Konformation und Schwingungsellipsoide von **6a**

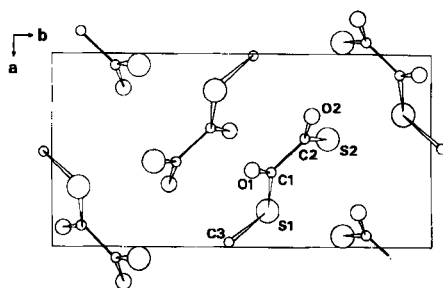


Abb. 2 (rechts). Anordnung der Anionen innerhalb der Elementarzelle von **6a**. Die K-Atome liegen ober- bzw. unterhalb der Kohlenstoffatome C(2)

Die *S*-Estergruppierung besitzt die auch für *O*-Ester übliche *Z*-Konformation. Abstände und Winkel in dieser Gruppe entsprechen den früher gefundenen Werten^{6, 7)}. Dasselbe gilt für die *COS*-Gruppe, deren Dimensionen, sieht man von einem geringfügig kürzeren Abstand $d(\text{CS})$ ab, (1.688(6) gegenüber dem Mittelwert von 1.705(3) Å in **3**) in **6** und **3** praktisch identisch sind³⁾.

Die zentrale C–C-Bindung ist dagegen mit 1.562(9) Å beträchtlich länger als in **3** mit 1.516(4) Å. Die Ursache der Bindungsaufweitung ist, worauf *Brown* und *Harcourt*¹⁴⁾ erstmals hingewiesen haben, eine teilweise Delokalisierung der freien Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen in ein antibindendes σ -Orbital zwischen den Kohlenstoffatomen. Dies ist nur bei planaren Molekülen oder Ionen möglich. Auf den Zusammenhang zwischen $d(\text{CC})$ und dem Interplanarwinkel in Oxalsäurederivaten weisen auch *Voß*

¹⁰⁾ A. Christensen, H. J. Giese und B. J. van der Veken, Bull. Soc. Chim. Belg. **84**, 1173 (1975).

¹¹⁾ P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. **1965**, 396.

¹²⁾ D. Coucouvanis, N. C. Baenziger und S. M. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3875 (1973).

¹³⁾ F. J. Hollander und D. Coucouvanis, Inorg. Chem. **13**, 2381 (1974).

¹⁴⁾ R. D. Brown und R. D. Harcourt, Aust. J. Chem. **16**, 737 (1963).

und Mitarb.⁸⁾ hin. Die Anzahl der Beispiele ist inzwischen noch größer geworden (vgl. Lit.^{2,4)} und diese Arbeit).

Das Kalium-Ion ist in der ersten Koordinationssphäre von einem verzerrten Polyeder bestehend aus 4 Sauerstoff- und 4 Schwefelatomen umgeben. Die Abstände sind normal und betragen im Mittel 2.801 bzw. 3.463 Å.

Die Frage, warum das Anion **6** im festen Zustand die gefundene Konformation mit der sterisch ungünstigen Stellung der Schwefelatome einnimmt, läßt sich nicht leicht beantworten. Wahrscheinlich spielen Packungseinflüsse die Hauptrolle. Die Anionen sind in der Elementarzelle von **6a** so angeordnet, daß sich jeweils 2 Anionen paarweise mit entgegengesetzter Richtung der Ladungsverteilung über ein Symmetriezentrum auf ungefähr 3.5 Å annähern. Dies ist nur bei der vorliegenden *cis*-Struktur möglich. Über die Konformation in Lösung sollen schwingungsspektroskopische Messungen Auskunft geben. Hierüber wird gesondert berichtet werden.

Der Firma *Syntex Analytical Instruments* sagen wir Dank für die Messung der Intensitäten und die Bereitstellung der Rechenanlage, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Kalium-S-methyl-1,2-dithiooxalat (6a): $K_2[COS-COS]^{15)}$ wird in Methanol gelöst und mit der stöchiometrischen Menge CH_3I versetzt. Die Lösung dampft man im Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne ein und nimmt zur Abtrennung von KI mit Ethanol auf, woraus man dann gelborange Kristalle erhält.

$C_3H_3KO_2S_2$ (174.2) Ber. C 20.7 H 1.7 K 22.4 Gef. C 20.6 H 1.6 K 22.3

Die Intensitäten von 1117 Reflexen ($Mo-K_\alpha$, $2\theta_{max} = 50^\circ$) wurden mittels eines Syntex P 2₁ Diffraktometers an einem sehr kleinen Kristall gemessen (ungefähre Abmessungen $0.1 \times 0.07 \times 0.05$ mm). Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden gelöst. Der abschließende R-Wert unter Einschluß von 779 Reflexen mit $F_o \geq 3.92 \sigma(F_o)$ beträgt 0.050 ($R_w = 0.043$). Die Wasserstoffatome konnten nicht lokalisiert werden. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem XTL durchgeführt.

¹⁵⁾ H. O. Jones und H. S. Tusker, J. Chem. Soc. **95**, 1904 (1909).