

Planare Oxalsäurederivate Struktur und Schwingungsspektrum von Trithiooxalsäure-*S,S'*- dimethylester

Ulrich Niemer, Karl Mennemann und Rainer Mattes*

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

Eingegangen am 3. Oktober 1977

Die Struktur der Titelverbindung (**4**) wurde bei -120°C röntgenographisch bestimmt und bis zum *R*-Wert von 0.024 verfeinert (933 Reflexe, Raumgruppe $P2_1$, $Z = 2$). **4** ist nahezu planar. Die Estergruppen stehen zueinander in *trans*-Stellung und besitzen *Z*-Konformation. Das IR-Spektrum wird zugeordnet.

Planar Oxalic Acid Derivatives

Molecular Structure and IR Spectrum of *S,S'*-Dimethyl Trithiooxalate

The structure of the title compound (**4**) at -120°C has been determined from X-ray data and refined to an *R* value of 0.024 (933 reflexions, space group $P2_1$, $Z = 2$). **4** is approximately planar. The ester groups are in *trans* position and have normal *Z* conformation. The IR spectrum has been assigned.

Schwingungsspektroskopische^{1,2)} und röntgenographische^{3–7)} Untersuchungen an Thiooxalatanionen (**1**) und Salzen der Thiooxalsäure-*S*-methylester (**2**) haben gezeigt, daß erstere ein nichtebenes Molekülgerüst mit Interplanarwinkeln bis zu 90° besitzen, letztere praktisch planar sind. Diester der Oxalsäure⁸⁾ und *S,S'*-Diester der 1,2-Dithiooxalsäure^{9,10)} liegen in planarer *trans*-Konformation vor. Nach den schwingungsspektroskopischen und Dipol-Messungen von Voß und Mitarb.¹¹⁾ an Monothiooxalsäure- und 1,1-Dithiooxalsäure-*O,S*-diestern (**3**), liegen in Lösung *Z*- und *E*-konfigurierte Estergruppen bei weitgehend unbehinderter Rotation um die zentrale C–C-Bindung nebeneinander.

Ester der Trithiooxalsäure sind bisher in der Literatur nicht beschrieben. Wir haben jetzt, ausgehend vom Trithiooxalatanion, den *S,S'*-Dimethylester (**4**) dieser Säure dar-

¹⁾ R. Mattes, W. Stork und J. Kahlenberg, Spectrochim. Acta, Part A **33**, 643 (1977).

²⁾ U. Niemer und R. Mattes, in Vorbereitung.

³⁾ R. Mattes und W. Meschede, Chem. Ber. **109**, 1832 (1976).

⁴⁾ R. Mattes, W. Meschede und W. Stork, Chem. Ber. **108**, 1 (1975).

⁵⁾ W. Meschede und R. Mattes, Chem. Ber. **109**, 2510 (1976).

⁶⁾ R. Mattes, W. Meschede und U. Niemer, Chem. Ber. **110**, 2584 (1977).

⁷⁾ U. Niemer und R. Mattes, Chem. Ber. **111**, 2118 (1978), nachstehend.

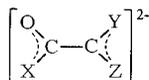
⁸⁾ M. W. Dougill und G. A. Jeffrey, Acta Crystallogr. **6**, 831 (1953).

⁹⁾ G. Kiel, M. Dräger und U. Reuter, Chem. Ber. **107**, 1483 (1974).

¹⁰⁾ M. A. Pelinghelli, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio Camellini, Cryst. Struct. Commun. **1974**, 159 [Chem. Abstr. **80**, 101, 149 (1974)].

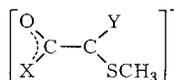
¹¹⁾ P. Stiglich, K. Timm und J. Voß, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 671.

gestellt und seine Molekülstruktur röntgenographisch bestimmt, um Kenntnis über seine Konformation und die Länge der 4 verschiedenartigen C–S-Bindungen in diesem Molekül zu erhalten. Zugleich diskutierten wir hier auch das Schwingungsspektrum von **4** und seinem deuterierten Derivat.



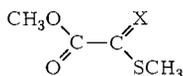
1: X, Y, Z = O, S

1a: X, Y, Z = S

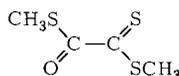


2: X, Y = O, S

2a: X, Y = S



3: X = O, S



4

Ergebnis und Diskussion der Strukturuntersuchung

4 kristallisiert monoklin in Raumgruppe $P2_1$ mit $a = 10.851(9) \text{ \AA}$, $b = 8.308(5) \text{ \AA}$, $c = 4.126(7) \text{ \AA}$ und $\beta = 94.2(1)^\circ$ und 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Atomparameter, sowie Abstände und Winkel sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Abb. 1 gibt die Molekülstruktur von **4** wieder, Abb. 2 die Anordnung der Moleküle innerhalb der Elementarzelle.

Tab. 1. Orts- und Temperaturparameter von **4**. Die Ortsparameter sind mit 10^4 multipliziert. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimale.

Atom	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
O	3393(2)	9620(4)	5440(7)	2.0(1)	1.8(1)	3.9(1)	0.2(1)	-0.2(1)	-0.2(1)
O(1)	7374(3)	7320(5)	4815(8)	1.7(1)	1.6(1)	1.9(1)	0.2(1)	0.3(1)	0.0(1)
O(2)	2556(3)	0537(4)	4189(8)	2.1(1)	1.3(1)	2.0(1)	0.0(1)	0.3(1)	0.0(1)
O(3)	6092(4)	9810(6)	1779(11)	3.4(2)	2.1(2)	3.5(2)	0.7(2)	0.7(2)	0.7(2)
O(4)	1570(4)	7905(5)	1149(11)	3.6(2)	1.4(2)	3.9(2)	-0.1(2)	0.0(2)	-0.4(2)
S(1)	5963(1)	7713(2)	2808(2)	2.0(0)	1.8(0)	2.9(0)	0.1(0)	-0.1(0)	0.3(0)
S(2)	1204(1)	0	1791(2)	2.1(0)	1.5(0)	2.6(0)	-0.1(0)	-0.1(0)	0.0(0)
S(3)	1477(1)	3556(2)	4385(3)	2.3(0)	1.5(0)	3.5(0)	0.4(0)	0.1(0)	0.0(0)

Atom	x	y	z	B
H(1)	6761(39)	-0017(70)	0679(102)	4(1)
H(2)	5377(49)	0134(87)	0316(150)	8(2)
H(3)	6175(41)	0496(67)	4353(115)	6(1)
H(4)	2342(43)	7769(70)	0115(120)	6(2)
H(5)	1567(42)	7410(73)	3722(117)	5(1)
H(6)	0772(49)	7571(69)	-0270(143)	9(2)

[C329/77,Tab.1]

4 ist bei einer Verdrillung der beiden Molekülhälften um nur 5.3° nahezu planar. Die beiden S–CH₃-Gruppen befinden sich in *trans*-Stellung zueinander und besitzen die auch bei S-Estern übliche *Z*-Konformation^{6, 7, 12}. **4** verhält sich damit strukturell

¹²⁾ G. Adiwidjaja und J. Voß, J. Chem. Res., S 1977, 256; vgl. auch die dort zitierte Literatur.

wie die Salze der Halbestere der Oxal- und Thiooxalsäuren^{6,7)} und Diester der 1,2-Dithiooxalsäure^{9,10)}. Ein verdrehtes Molekülgerüst haben dagegen Amide und Thioamide der Oxalsäure mit mindestens 2 Substituenten an einem Stickstoffatom wie *N,N*-Dimethyldithiooxamid¹³⁾, *N,N,N',N'*-Tetramethyloxamid und -monothiooxamid¹⁴⁾. Faktoren für eine Verdrehung sind somit wie im Falle der genannten Amide sterische Wechselwirkungen; bei den eingangs erwähnten Dianionen vermutlich intramolekulare elektrostatische Effekte verbunden mit einer günstigeren Koordination der Kationen, die eine hohe Raumerfüllung ermöglicht. Planar sind dagegen Moleküle und Ionen ohne große sterische Hinderung mit höherem Dipolcharakter, dessen intermolekulare Kompensation bei einer planaren Struktur eher möglich ist, wobei dann meist eine relativ dichte Packung resultiert. Ein intramolekularer Schwefel-Schwefel-Abstand bei einem planaren Molekülgerüst von nur 3.149(3) Å in **4** (S(2)⋯S(3)) bzw. 3.112(3) Å in **2a**, deutlich niedriger als die Summe der kovalenten Radien, wird dabei offensichtlich noch toleriert.

Tab. 2. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad) in **4** (vgl. auch Abb. 1)

Interplanarwinkel	S(1)–C(1)–C(2)–S(2)	5.3(1)	
Abstände von der mittleren Ebene durch alle Atome (ohne H-Atome)			
O	–0.095	C(4)	0.056
C(1)	–0.007	S(1)	0.062
C(2)	–0.034	S(2)	0.042
C(3)	0.035	S(3)	–0.059

C–H-Abstände 0.90(4) bis 1.20(5), Mittelwert: 0.98 Å.

S–C–H-Winkel 99(3) bis 112(3), Mittelwert: 107°.

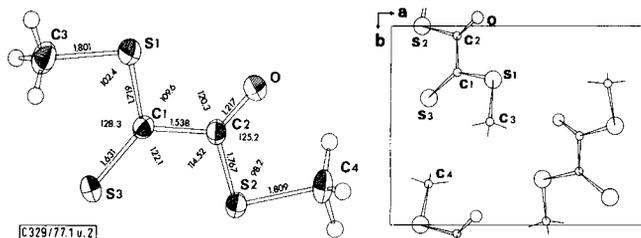


Abb. 1 (links). Konformation und Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit; Maßstab der H-Atome ist willkürlich) von **4**

Abb. 2 (rechts). Anordnung der Moleküle innerhalb der Elementarzelle

Die Bindungsabstände innerhalb der Dithioestergruppe von **4** stimmen fast mit den kürzlich von Voß und Mitarb. ermittelten Daten des 4-*tert*-Butyl-dithiobenzoessäuremethylesters überein¹²⁾. Lediglich die Bindungswinkel, hier vor allem S(1)–C(1)–S(3) mit 128.3(2) gegenüber 124.2(1), was wohl auf die unterschiedlichen Substituenten an C(1) zurückzuführen ist, weichen ab. Bemerkenswert kurz sind beide C–S-Abstände mit

¹³⁾ A. Christensen, H. J. Giese und B. J. van der Veken, Bull. Soc. Chim. Belg. **84**, 1173 (1975).

¹⁴⁾ G. Adiwidjaja und J. Voß, Chem. Ber. **110**, 1159 (1977).

1.631(4) ($d(\text{C}=\text{S})$) und 1.719(4) Å. Der Doppelbindungscharakter der $\text{C}=\text{S}$ -Bindung ist hier deutlich stärker ausgeprägt als in Thioamiden^{13,14)} und den Methylestern der Dithiocarbaminsäure und ihren *N*-substituierten Derivaten¹⁵⁾, bei denen $d(\text{C}=\text{S})$ 1.67 bis 1.68 Å beträgt. $\text{NH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{S})\text{SCH}_3$ ist übrigens der erste bisher bekannte *S*-Ester, der in der *E*-Konformation vorliegt. Auch die Dimensionen der Thiolestergruppe zeigen kaum Abweichungen zu schon bekannten Werten^{6,7,9,10)}. Interessant ist lediglich der Unterschied in den Längen der beiden $\text{C}-\text{SR}$ -Bindungen $\text{C}(1)-\text{S}(1)$ (1.719(4) Å) und $\text{C}(2)-\text{S}(2)$ (1.767(4) Å) von knapp 0.05 Å.

Die tiefe $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungsfrequenz (s. u.) und die Aufweitung des der Carbonylgruppe gegenüberliegenden Winkels im Vergleich zu *O*-Estern⁷⁾ weisen zwar auf Doppelbindungscharakter auch in der $\text{C}(2)-\text{S}(2)$ -Bindung hin, aber offensichtlich doch in geringerem Umfang als in der $\text{C}(1)-\text{S}(1)$ -Bindung. Zur Lage der $\text{C}-\text{C}$ -Bindung gilt das schon früher gesagte (vgl. Lit.⁷⁾). In der Elementarzelle sind die Moleküle so angeordnet, daß ihre Ebenen einen Winkel von etwa 30° zueinander bilden. Kurze intermolekulare Kontakte treten nicht auf.

IR-Spektrum und Zuordnung

Die IR-Banden von **4** und seinem perdeuterierten Derivat sind in Tab. 3 zusammen mit der Zuordnung enthalten. IR-Spektren von Lösungen unterschiedlicher Konzentration zeigten keine Unterschiede zum Festkörperspektrum und keine Bandenaufspaltungen. Somit ist anzunehmen, daß **4** in Lösung in nur einer, sehr wahrscheinlich ebenfalls planaren Konformation vorliegt. Die Zuordnung der CH_3/CD_3 -Valenz- und Deformationsschwingungen ist auf Grund ihrer Verschiebung problemlos. Dasselbe gilt auch für die beiden $\text{CH}_3/\text{CD}_3-\text{S}$ -Valenzbanden, die von 720 bzw. 706 cm^{-1} bei Deuterierung nach 681 bzw. 668 cm^{-1} wandern. Alle diese Banden sind in Verbindungen mit $\text{CH}_3-\text{S}-\text{C}$ -Gruppen sehr charakteristisch und lagekonstant^{2,16)}. $\nu\text{C}=\text{O}$ liegt mit 1640 cm^{-1} sehr niedrig und am unteren Ende der in vergleichbaren Verbindungen beobachteten Werte^{2,11)}. Ursachen sind die Verlängerung von $d(\text{CO})$ auf 1.217(4) Å (s. o.) und die Aufweitung des $\text{C}-\text{C}-\text{SCH}_3$ -Winkels auf 114.5°, womit die kinetische Kopplung mit der νCC und νCS verringert wird. $\nu\text{C}=\text{S}$ wird, wie üblich, bei 1130 bis 1150 cm^{-1} beobachtet^{2,17)}. νCC findet man im Trithiooxalat-Ion bei 1126 cm^{-1} ¹¹⁾, in Salzen des Trithiooxalat-*S*-methylesters bei 1091 cm^{-1} ²⁾; dem entspricht eine Zuordnung in **4** nach 1080 cm^{-1} . Die starke Bande bei 790 cm^{-1} ist der Gegentaktschwingung der beiden $\text{C}-\text{SCH}_3$ -Gruppen zuzuordnen, die man im Trithiooxalat-Ion bei 830 cm^{-1} , im 1,2-Dithiooxalat-Ion bei 871 cm^{-1} beobachtet¹⁾. Im tieferen Wellenzahlenbereich ist noch die „aus der Ebene“-Schwingung γCCOS bei 664 cm^{-1} charakteristisch. Die analogen Banden findet man im $[\text{COS}-\text{CS}_2]^{2-}$ bei 664 cm^{-1} ¹¹⁾ und im $[\text{CH}_3\text{OCS}_2]^-$ bei 690 cm^{-1} ¹⁸⁾.

¹⁵⁾ A. M. Manotti Lanfredi, A. Tiripiccho, M. Tiripiccho Camellini, A. Monaci und F. Tarli, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 417.

¹⁶⁾ R. Mattes und K. Scholten, Spectrochim. Acta, im Druck.

¹⁷⁾ K. Herzog und E. Steger, J. Mol. Struct. **3**, 339 (1969).

¹⁸⁾ R. Mattes und G. Pauleickhoff, Spectrochim. Acta, Part A **30**, 379 (1974).

Tab. 3. IR-Spektrum von **4** und seinem deuterierten Derivat. Zuordnung. Wellenzahlen in cm^{-1}

4	[D ₆]- 4	Zuordnung	4	[D ₆]- 4	Zuordnung
2915 w	2240 w	$\nu_s \text{CX}_3$	965 w	748 s	} ρCX_3
	2118 w		950 w	725 m	
1640 vs	1640 vs	$\nu \text{C}=\text{O}$	790 vs	802 vs	νCS (Gegentak)
1412 m, sh	1032 m, sh	} $\delta_{\text{as}} \text{CX}_3$	720 m	681 m	} $\nu \text{CX}_3-\text{S}$
1404 m	1024		706 s	668 s, sh	
1313 m	1002 m	$\delta_s \text{CX}_3$	664 m	665 s	γCCOS
1138 vs	1142 vs	$\nu \text{C}=\text{S}$	468 w	458 w	δCOS
1080 s	1086 s	νCC		370 vw, sh	
				352 w	

Experimenteller Teil

Trithiooxalsäure-S,S'-dimethylester (4): 2.0 g $\text{K}_2[\text{COS}-\text{CS}_2] \cdot \text{KCl}^{1)}$ werden unter Stickstoff in der erforderlichen Menge absol. Methanols gelöst. Dann fügt man einen leichten Überschuß CH_3I zu und rührt so lange, bis die Lösung eine blau-violette Farbe annimmt. Anschließend dampft man im Rotationsverdampfer zur Trockne ein und nimmt zur Abtrennung vom KI und KCl mit absol. Ether auf. Nach Filtration zieht man den Ether i. Vak. ab. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Petrolether umkristallisiert. **4** kristallisiert in tiefvioletten Prismen, Schmp. 42–43 °C, Ausb. 1.22 g (95%).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{OS}_3$ (166.2) Ber. C 28.9 H 3.61 S 57.9 Gef. C 28.7 H 3.81 S 58.2

Zur Messung der Intensitäten bei -120°C an einem Kristallbruchstück mit den ungefähren Abmessungen $0.6 \times 0.6 \times 0.4$ mm stand ein Syntex P2₁ Vierkreisdiffraktor (Mo-K_α, 2θ-scan, 933 Reflexe, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$) mit der dazugehörigen Tieftemperaturmeßeinrichtung zur Verfügung. Die Struktur wurde mit Hilfe „direkter Methoden“ gelöst. Die Verfeinerung des Skalenfaktors, der Orts- und isotropen Temperaturparameter aller Atome außer den Wasserstoffatomen unter Verwendung von 865 Reflexen mit $F_o \geq 3.96 \sigma(F_o)$ ergab einen R-Wert von 0.06, der nach anisotroper Verfeinerung auf 0.03 sank. Eine Elektronendichte-Differenzsynthese zeigte dann eindeutig die Lagen der 6 Wasserstoffatome an, deren Orts- und Temperaturparameter ebenfalls verfeinert wurden. Der abschließende R-Wert beträgt 0.024 ($R' = 0.031$).

Die Gitterkonstanten wurden über eine Ausgleichsrechnung mit 18 indizierten Reflexen einer Simon-Guinier-Aufnahme ermittelt. Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen und in CCl_4 - oder CH_3CN -Lösungen zwischen KBr-Scheiben an einem Perkin-Elmer-Gerät 457 aufgenommen. Wegen zu starker Absorption waren weder von Kristallen noch von Lösungen von **4** Ramanspektren erhältlich (Anregung 647.1 nm).

[329/77]