

Chalkogenolat-Ionen und ihre Derivate, V Kristall- und Molekülstruktur von 2,8-Dimethyldibenzo[c,g][1,2,5,6]tetrathiacyclooctadien, einem Oxidationsprodukt von 4-Methylbenzol-1,2-dithiol [1]

Chalcogenolates and their Derivatives, V

Crystal and Molecular Structure of 2,8-Dimethyldibenzo[c,g][1,2,5,6]tetrathiaocin,
an Oxidation Product of 4-Methylbenzene-1,2-dithiol

Jürgen Kopf, Klaus von Deuten, Bahman Nakhdjavan und Günter Klar
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg

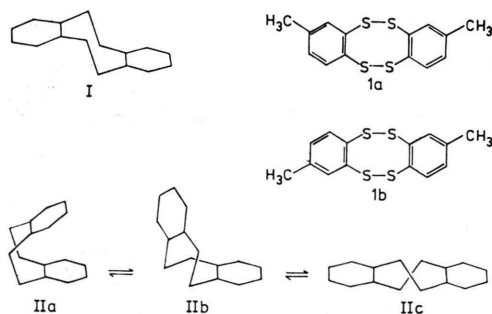
Z. Naturforsch. **34b**, 48–51 (1979); eingegangen am 28. August 1978

2,8-Dimethyldibenzo[c,g][1,2,5,6]tetrathiaocin, Cyclic Bisdisulfides,
Structure Conformations of Diaryl Disulfides

The structure of 2,8-dimethyldibenzo[c,g][1,2,5,6]tetrathiaocin (**1b**) has been determined by X-ray methods and discussed in connection with the preferred conformations of diaryl disulfides. The compound has the *anti*-form **I**. The SS-distance is 205.8 pm, the mean CSS-angle 104.1° , and the CSS/SSC-dihedral angle 111.1° .

Einleitung

Die thermische Zersetzung von Tellur(IV)-(4-methylbenzol-1,2-dithiolat) in siedendem Chloroform [1] liefert neben elementarem Tellur als Oxidationsprodukt des Anions die Verbindung $(C_7H_6S_2)_2$. Sie besitzt die Struktur **1** eines cyclischen Bisdisulfids, von dem verschiedene Isomere und/oder Konformere denkbar sind. Die beiden Molekülhälften können nämlich gemäß **1a** bzw. **1b** *cis*- oder *trans*-artig verknüpft sein, wobei jeweils noch zwei Formen, die starre *anti*-Form **I** und die bewegliche *syn*-Form mit den Grenzkonformationen **IIa–c** [2], diskutiert werden müssen. Um eine eindeutige Strukturzuordnung, die auf anderem Wege nur schwer zu erhalten gewesen wäre, treffen zu können, wurde eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung angefertigt.



Sonderdruckanforderungen an Prof. G. Klar, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13.

Strukturbestimmung

Einigermaßen gut ausgebildete Kristalle von **1** wurden aus Benzol-Lösungen durch langsames Eindunsten bei Zimmertemperatur und unter Lichtausschluß gewonnen. Allerdings waren alle so erhaltenen Kristalle verzwilligt, doch konnte in Zusammenarbeit mit der Fa. Enraf-Nonius, Delft/Holland die Art der Verzwilligung eindeutig bestimmt werden: Stets trat die *b**-Achse als zweizählige Zwillingsachse auf, wobei die beiden Individuen immer im Verhältnis 60:40 vorlagen.

Da alle Reflexe bis auf die *0k0*-Reflexe im reziproken Raum deutlich getrennt waren, konnte am stärker streuenden Individuum eine Strukturanalyse durchgeführt werden.

Die unter Verwendung von monochromatisierter Mo-K α -Strahlung (Graphit-Monochromator) aus 22 Reflexen auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Fa. Hilger und Watts (Y 290) ermittelten Gitterkonstanten und andere kristallographische Daten sind in der folgenden Übersicht angegeben:

Summenformel:	$C_{14}H_{12}S_4$
Molmasse:	308,506 [g · mol $^{-1}$]
Gitterkonstanten:	$a = 727,4(5)$ [pm] $\alpha = 113,67(3)^\circ$ $b = 761,7(5)$ [pm] $\beta = 88,29(4)^\circ$ $c = 765,6(6)$ [pm] $\gamma = 115,29(3)^\circ$
Zellvolumen:	$V = 346,18 \cdot 10^6$ [pm 3]
Kristallsystem:	triklin
Raumgruppe:	$P\bar{1}$
Zahl d. Formeleinh.:	$Z = 1$
Dichte:	$\rho_{\text{ber}} = 1,86$ [g · cm $^{-3}$]
Wellenlänge:	$\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 70,926$ [pm] $ F(\text{OOO}) = 160$
Lin. Abs.-koeff.:	$\mu = 8,05$ [cm $^{-1}$] (Mo-K α)

Ein plättchenförmiger Kristall der Größe $0,45 \cdot 0,4 \cdot 0,1$ [mm³] wurde auf dem oben genannten Diffraktometer bis zu einem maximalen Beugungswinkel von $\theta = 27^\circ$ nach der $\theta/2\theta$ -scan-Technik vermessen. Die Umwandlung und Reduzierung der integrierten Intensitäten von insgesamt 3132 Reflexen in symmetrieunabhängige Strukturamplituden geschah mit Hilfe des Programms ALDASO [3]. Nach den üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen bei Berücksichtigung eines ideal perfekten Graphitmonochromators und unter Verzicht auf eine Absorptionskorrektur wurden die Strukturamplituden von 932 symmetrieunabhängigen Reflexen erhalten.

Das Phasenproblem konnte mit Hilfe der Direktmethode unter Benutzung des Programmsystems MULTAN 74 [4] gelöst werden. Anschließend wurde die Struktur mit dem Programm ORXFLS 3 [5] verfeinert. Der endgültige *R*-Faktor beträgt

$$0,058 \quad (R = \sum_{hkl} ||F_o| - |F_c|| / \sum_{hkl} |F_o|) \text{ bzw.}$$

$$0,067 \quad (R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2})$$

für alle 932 Reflexe.

Sämtliche kristallographischen Berechnungen wurden an der Rechenanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Hamburg durchgeführt. Die endgültigen Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tab. I angegeben [6].

Die räumliche Anordnung der Atome im Molekül

der Verbindung **1** wurde mit Hilfe des Programms ORTEP 2 [7] gezeichnet und ist in Abb. 1 dargestellt. Die Ellipsoide begrenzen den Bereich von 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

Die Bindungsabstände und -winkel wurden mit Hilfe der Programme ORFFE 3 [8] und XANADU [9] berechnet; sie sind in Tab. II wiedergegeben.

Tab. II. Abstände [pm] und Winkel [°] im Molekül der Verbindung **1**.

Abstände [pm]	
1 = 205,8(2)	10 = 138,4(8)
2 = 176,7(6)	11 = 150,0(8)
3 = 140,5(7)	12 = 107(6)
4 = 176,5(6)	13 = 109(4)
5 = 205,8(2)	14 = 108(5)
6 = 139,7(8)	15 = 106(5)
7 = 138,7(8)	16 = 105(4)
8 = 139,1(7)	17 = 111(5)
9 = 140,6(9)	
Winkel [°]	
1, 2 = 104,4(2)	8, 9 = 118,1(6)
2, 3 = 122,8(5)	8, 11 = 121,0(6)
2, 10 = 117,9(4)	8, 13 = 116(5)
3, 4 = 123,7(5)	9, 10 = 122,4(5)
3, 6 = 118,3(5)	9, 11 = 120,8(5)
3, 10 = 119,2(5)	9, 14 = 123(4)
4, 5 = 103,9(2)	10, 14 = 114(5)
4, 6 = 117,9(4)	11, 15 = 88(7)
6, 7 = 122,1(5)	11, 16 = 110(7)
6, 12 = 133(3)	11, 17 = 118(8)
7, 8 = 119,9(6)	15, 16 = 119(9)
7, 12 = 105(4)	15, 17 = 104(8)
7, 13 = 123(4)	16, 17 = 115(9)

Tab. I. Fraktionelle Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von **1** (Standardabweichungen in Klammern). Die angegebenen Werte der Atomkoordinaten sind mit 10^4 für die schweren Atome und mit 10^3 für die H-Atome multipliziert. Die Parameter β_{ij} geben den anisotropen Temperaturfaktor in der Form $T = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ wieder und sind ebenfalls mit 10^4 multipliziert. Die Werte B gelten für den isotropen Temperaturfaktor in der Form $T = \exp [-B \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2]$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S1	4845(3)	6714(2)	3740(2)	266 (6)	212(4)	248(4)	90(4)	— 11(4)	133(4)
S2	3133(3)	4603(2)	6889(2)	292 (6)	313(5)	135(3)	143(4)	17(3)	93(3)
C1	2404(9)	4496(8)	3268(8)	252 (19)	197(15)	179(12)	117(14)	31(13)	84(11)
C2	1682(10)	3637(8)	4609(7)	261 (20)	233(16)	130(11)	128(14)	11(12)	73(11)
C3	— 336(10)	1998(9)	4162(8)	237 (20)	289(18)	204(14)	136(15)	35(14)	127(13)
C4	— 1612(10)	1170(9)	2427(9)	272 (21)	246(18)	214(14)	110(15)	23(15)	106(13)
C5	— 896(10)	1990(8)	1079(8)	290 (21)	203(16)	163(12)	136(15)	1(14)	50(12)
C6	1137(10)	3633(9)	1527(8)	306 (22)	241(17)	166(13)	151(16)	22(14)	103(12)
C7	— 2218(11)	1080(10)	— 833(9)	304 (23)	336(20)	205(14)	156(17)	— 35(16)	101(14)
H3	— 130(10)	126(9)	499(8)	4,6(15)					
H4	— 322(9)	— 3(8)	209(7)	2,8(12)					
H6	187(9)	428(8)	52(7)	3,5(13)					
H71	— 296(10)	— 42(10)	— 74(8)	7,1(17)					
H72	— 129(10)	120(9)	— 190(9)	5,1(15)					
H73	— 349(9)	152(8)	— 87(8)	4,2(14)					

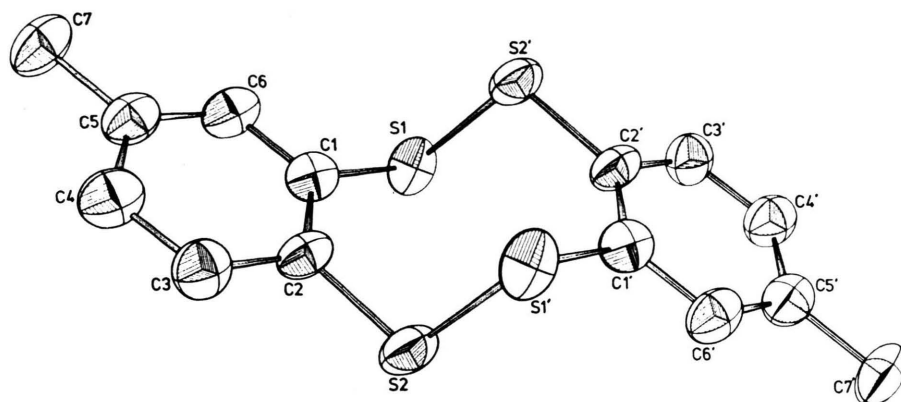


Abb. 1. Perspektivische Ansicht des Moleküls der Verbindung 1.

Das Atomnumerierungsschema und Bindungsbezeichnungen finden sich in Abb. 2.

Diskussion

Aus Abb. 1 ist gut zu erkennen, daß das Bisdisulfid im festen Zustand als *trans*-Isomeres **1b** in der *anti*-Form **I** vorliegt. Eine Erklärung für die Bevorzugung der *anti*-Form **I** gegenüber den *syn*-Formen **IIa-c** ergibt sich aus einer näheren Betrachtung symmetrischer Diorganyldisulfide $(RS)_2$, bei denen das an den Schwefel gebundene Kohlenstoffatom C1 des Restes R einem π -System angehört.

Diese Verbindungen lassen sich, wie in einigen Fällen schon gezeigt worden ist [10], in zwei Gruppen einteilen, die sich in bezug auf den Diederwinkel $\Phi_{\pi SS}$ zwischen den Ebenen des π -Systems

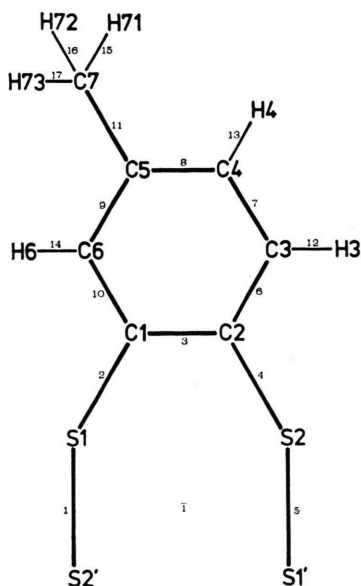


Abb. 2. Atomnumerierungsschema und Bindungsbezeichnungen im Molekül der Verbindung 1.

vom Rest R und der C1SS-Einheit unterscheiden. Die Auswertung der Ergebnisse weiterer, schon publizierter Röntgenstrukturbestimmungen von Diaryldisulfiden (die Diederwinkel $\Phi_{\pi SS}$ waren meist nicht angegeben und mußten erst aus den Strukturdaten berechnet werden [9]) läßt den Schluß zu, daß $\Phi_{\pi SS}$ durch die Natur des Restes R bestimmt wird. $\Phi_{\pi SS}$ beträgt bei Verbindungen mit elektronenschiebenden Resten R (mit erhöhter Elektronendichte an C1) *ca.* 90°, bei solchen mit elektronenziehenden Resten R (mit erniedrigter Elektronendichte an C1) dagegen *ca.* 0°. Während im Einklang mit dem Bergson-Modell für die SS-Bindung [11] der Diederwinkel der CSSC-Kette Φ_{SS} bei *ca.* 90° liegt, differieren die beiden Gruppen in ihren typischen Werten für die CS- und SS-Abstände sowie für den CSS-Winkel. Dies ist aus Tab. III zu sehen.

Die Verbindung **1b** enthält gleichzeitig die Strukturmerkmale von Diarylsulfiden der Typen A und B, da der Arylenrest bezüglich S2 (bzw. S2') einer 4-Methylenphenylgruppe, bezüglich S1 (bzw. S1') einer Phenylgruppe vergleichbar ist. Demnach sollten als Diederwinkel bevorzugt sein: $\Phi_{\pi SS}$ mit sowohl *ca.* 90° (Fall A) als auch *ca.* 0° (Fall B) sowie Φ_{SS} mit *ca.* 90°. Nimmt man zunächst nur die Diederwinkel als Kriterium für die relative Stabilität der verschiedenen denkbaren Konformeren von **1b**, so ergibt sich **IIb** > **I** > **IIa** > **IIc**; denn die Zahl der den Idealwerten entsprechenden Diederwinkel nimmt in dieser Reihenfolge von 3 bis 0 ab. Zusätzlich müssen aber auch noch transannulare Wechselwirkungen berücksichtigt werden. So würden sich bei **IIb** die nicht direkt miteinander verknüpften Schwefelatome S2 und S1' bis auf den SS-Einfachbindungsabstand nähern müssen; wegen der da-

Tab. III. Mittelwerte röntgenographisch ermittelter Strukturdaten einiger symmetrischer Diarylsulfide RSSR, sowie entsprechende Werte für **1**. Fall A (mit elektronenschiebenden Substituenten): R = 2-Aminophenyl [12, 13], 1-Methyluracilyl-5 [10], 1-(2'-Desoxy- α -ribofuranosyl)uracilyl-5 [14]. Fall B (mit elektronenziehenden Substituenten): R = Diethylaminothioformyl [15], Phenyl [16], 2-Nitrophenyl [17], 4-Nitrophenyl [18], 4-Nitrophenyl-3-carbonsäure [19], 2-Pyrimidyl [20]. (Eine Ausnahme macht die Verbindung mit R = Pentafluorphenyl [21] mit Φ_{SS} ca. 75° – möglicherweise aus sterischen Gründen, da beide *ortho*-Positionen am Arylrest substituiert sind.)

Verbindung	Abstände [pm]		Bindungswinkel [°] $\angle_{\text{CSS}}$	Diederwinkel [°]	
	d_{SS}	d_{CS}		Φ_{SS}	Φ_{SS}
RS-SR (Fall A)	208,1 $\pm$ 1,4	175,5 $\pm$ 0,4	102,0 $\pm$ 0,5	80,5 $\pm$ 15,7	96,0 $\pm$ 1,0
RS-SR (Fall B)	202,2 $\pm$ 0,6	179,0 $\pm$ 0,5	105,1 $\pm$ 0,3	86,2 $\pm$ 1,8	12,0 $\pm$ 4,1
1b, I	205,8 205,8	176,7 176,5	104,4 103,9	111,1 111,1	81,5 76,3
IIa	—	—	—	ca. 0	ca. 90
IIb	—	—	—	ca. 90	ca. 90 u. ca. 0
IIc	—	—	—	ca. 60	ca. 45

durch bedingten Abstoßung ist diese Form daher nicht mehr existenzfähig. Dagegen fallen derartige Effekte bei **I** weg; so wird verständlich, daß gerade dieses Konformere realisiert wird.

Entsprechend der *trans*-Struktur von **1b** ist jede der SS-Gruppen unsymmetrisch mit einem elektronenschiebenden (Fall A) und -ziehenden Rest (Fall B) substituiert. Dies findet seinen Ausdruck darin, daß sowohl die SS- als auch die CS-Abstände

sowie die CSS-Winkel zwischen den charakteristischen Werten für symmetrische Diarylsulfide der Typen A und B liegen.

Dem Institutsrat des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie danken wir für die Bereitstellung von Institutsmitteln, Herrn Prof. Dr. E. Weiss für die Gewährung von Meßzeit an dem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft beschafften Einkristalldiffraktometer.

- [1] IV. Mitteilung: B. Nakhdjavan u. G. Klar, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1683.
- [2] L. Field, W. D. Stephens u. E. L. Lippert (Jr.), J. Org. Chem. **26**, 4782 (1961).
- [3] K. Hoffmann, Dissertation, Universität Hamburg 1976.
- [4] MULTAN 74. Modifiziertes Programmsystem nach G. Germain, P. Main u. M. M. Woolfson, Acta Crystallogr. A **27**, 368 (1971) von P. Main, M. M. Woolfson u. L. Lessinger, University of York, England, und G. Germain u. J.-P. Declercq, Université de Louvain, Belgien.
- [5] W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, R. D. Ellison, W. C. Hamilton, J. A. Ibers, C. K. Johnson u. W. A. Thiessen, ORXFLS 3, A FORTRAN Crystallographic Least Squares Program, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA, 1971.
- [6] Die Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturamplituden wird von den Autoren auf Wunsch versandt.
- [7] C. K. Johnson, Program ORTEP:ORNL-3794, revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA, 1966.
- [8] W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, G. M. Brown, C. K. Johnson u. W. A. Thiessen, ORFFE 3, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA, 1971.
- [9] P. Roberts u. G. Sheldrick, Program for Crystallographic Calculations, Cambridge, England, 1975.
- [10] E. Shefter, J. Chem. Soc. B **1970**, 903.
- [11] G. Bergson, Arkiv Kemi **12**, 233 (1957).
- [12] A. H. Gomes de Mesquita, Acta Crystallogr. **23**, 671 (1967).
- [13] J. D. Lee u. M. W. R. Bryant, Acta Crystallogr. B **26**, 1729 (1970).
- [14] E. Shefter, M. P. Kotick u. T. J. Bardos, J. Pharm. Sci. **56**, 1293 (1967).
- [15] I. L. Karle, J. A. Estlin u. K. Britts, Acta Crystallogr. **22**, 273 (1967).
- [16] J. D. Lee u. M. W. R. Bryant, Acta Crystallogr. B **25**, 2094 (1969).
- [17] J. S. Ricci u. I. Bernal, J. Chem. Soc. B **1970**, 806.
- [18] J. S. Ricci u. I. Bernal, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4078 (1969).
- [19] E. Shefter u. T. I. Kalman, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1969**, 1027.
- [20] S. Furberg u. J. Solbakk, Acta Chem. Scand. **27**, 2536 (1973).
- [21] C. M. Woodward, D. S. Brown, J. D. Lee u. A. G. Massey, J. Organomet. Chem. **121**, 333 (1976).