Die Kristall- und Molekelstruktur des dimeren Thiophosgens

Von B. KREBS und H. BEYER

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Kristallstruktur des Photo-Dimerisationsprodukts von Thiocarbonylehlorid wurde über dreidimensionale PATTERSON- und FOURIER-Synthesen bestimmt und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die als 2,2,4,4-Tetrachloro-1,3-dithiacyclobutan zu formulierende Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c mit a = 6,433, b = 6,086, c = 9,469 Å, $\beta = 98,80^{\circ}$. Die Molekel hat fast ideale D_{2h}-Symmetrie. Der aus alternierenden C- und S-Atomen bestehende Vierring ist exakt planar mit den Bindungswinkeln S-C-S = 96,1° und C-S-C = 83,9° sowie einem extrem kurzen Abstand von 2,683 Å zwischen den nicht gebundenen S-Atomen. Die sterischen Verhältnisse in einigen anorganischen ABAB-Vierringsystemen werden diskutiert.

Summary

The crystal structure of the photo-dimer of thiocarbonyl chloride was determined from three-dimensional PATTERSON and FOURIER syntheses and subsequent full matrix least squares refinement. The compound which has to be formulated as 2, 2, 4, 4-tetrachloro-1, 3-dithiacyclobutane, crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with a = 6.433, b = 6.086, c = 9.469 Å, $\beta = 98.8^{\circ}$. The symmetry of the molecule is very nearly D_{2h} . The four-membered ring, consisting of alternating C and S atoms, is exactly planar with the bond angles $S-C-S = 96.1^{\circ}$ and $C-S-C = 83.9^{\circ}$. There is an extremely short nonbonded S-S distance of 2,683 Å across the ring. The bond angles in some inorganic four-membered ring systems are discussed shortly.

I. Einleitung

"Dimeres Thiophosgen" $(SCCl_2)_2$ bildet sich in reversibler Reaktion als farbloser kristalliner Festkörper (Fp. 119 °C) als Photolyseprodukt aus rotem monomerem Thiocarbonylchlorid¹)²). Die Untersuchung des Schwingungs-

¹) A. SCHÖNBERG u. A. STEPHENSON, Ber. dtsch. chem. Ges. **66 B**, 567 (1933); dort weitere Literatur.

²) M. DELÉPINE, L. LABRO U. F. LANGE, Bull. Soc. chim. France 2, 1970 (1935).

spektrums ergab für diese Verbindung die wahrscheinliche Konstitution eines 2, 2, 4, 4-Tetrachloro-1, 3-dithiacyclobutans³)⁴); eine entsprechende Struktur wurde für die analoge Fluorverbindung (SCF₂)₂ aus dem IR- und RAMAN-Spektrum abgeleitet⁵)⁶). Die Struktur des (SCCl₂)₂ ist damit grundsätzlich verschieden von derjenigen des auf anderem Wege zu gewinnenden "dimeren Phosgens", dem die Struktur eines Trichlormethylchloroformiats $Cl_3C-O-(CO)-Cl$ zukommt⁷). Die Konstitution des planaren oder fast planaren Vierrings ist jedoch in Analogie zu ähnlichen Verbindungen des Siliciums, z. B. den halogen- und alkylsubstituierten Cyclodisilthianen (SSiCl₂)₂⁸), [SSiCl(C₃H₇)]₂, [SSi(CH₃)₂]₂ und [SSi(C₂H₅)₂]₂⁹) (für einige dieser Verbindungen sind die angegebenen Struktur-Formulierungen allerdings noch nicht bewiesen) sowie dem SiS₂¹⁰), dem faserigen SiO₂ und dem SiSe₂¹¹); im Falle der Si-Verbindungen ist eine Dissoziation in Monomere wegen der äußerst geringen Tendenz des Siliciums zur Ausbildung von Si-S- π -Bindungen nicht möglich.

Im Rahmen unserer präparativen, spektroskopischen und Strukturuntersuchungen¹²) an C—S-Verbindungen haben wir die vollständige Kristallstruktur des $(SCCl_2)_2$ aufgeklärt¹³), um die Konstitution der Verbindung endgültig zu sichern und um die Bindungsverhältnisse in diesem "gespannten" bisher kaum untersuchten Vierringsystem mit anderen anorganischen, vorwiegend kovalent gebundenen kleinen Ringen (z. B. in Siliciumchalkogeniden, Diazaphosphetidinen, dimeren Aluminiumhalogeniden u. a.) sowie mit ähnlichen C—S-Verbindungen zu vergleichen¹³). Weiterhin soll später auf der Basis der ermittelten Struktur und des Schwingungsspektrums eine vollständige Normalkoordinaten-Analyse durchgeführt werden.

³) W. K. BUSFIELD, M. J. TAYLOR U. E. WHALLEY, Canad. J. Chem. 42, 2107 (1964).

4) J. I. JONES, W. KYNASTON U. J. L. HALES, J. chem. Soc. [London] 1957, 614.

⁵) W. J. MIDDLETON, E. G. HOWARD U. W. H. SHARKEY, J. Amer. chem. Soc. 83, 2589 (1961).

⁶) J. R. DURIG u. R. C. LORD, Spectrochim. Acta [London] 19, 769 (1963).

7) J. L. HALES, J. I. JONES U. W. KYNASTON, J. chem. Soc. [London] 1957, 618.

⁸) M. BLIX u. W. WIRBELAUER, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 4220 (1903); Y. ETIENNE, Bull. Soc. chim. France **1953**, 791; J. GOUBEAU u. W. D. HIERSEMANN, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 292 (1957).

⁹) Y. ETIENNE, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 235, 966 (1952); G. CHAMPETIER, Y. ETIENNE u. R. KULLMANN, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 234, 1985 (1952).

¹⁰) A. ZINTL u. K. LOOSEN, Z. physik. Chem. **174 A**, 301 (1935); W. BÜSSEM, H. FISCHER u. E. GRUNER, Naturwissenschaften **23**, 740 (1935).

¹¹) A. WEISS u. A. WEISS, Z. Naturforschg. **7b**, 483 (1952); Z. anorg. allg. Chem. **276**, 95 (1954).

¹²) Vgl. z. B. B. KREBS u. G. GATTOW, Z. anorg. allg. Chem. 340, 294 (1965).

¹³) B. KREBS u. H. BEYER, Z. Naturforschg. 23b, 741 (1968).

II. Symmetrie und Elementarzelle

Gut ausgebildete farblose Kristalle der Substanz wurden durch Bestrahlen von frisch destilliertem Thiophosgen in einer Quarzampulle mit ultraviolettem Licht hergestellt. Als häufigste Kristallform treten Prismen mit der Prismenachse in b-Richtung auf. Aus Präzession- und WEISSENBERG-Aufnahmen um a und b und durch anschließende Verfeinerung auf einem Hilger-Watts-Einkristall-Diffraktometer ergaben sich folgende Abmessungen der monoklinen Elementarzelle:

$a = 6,433 \pm 0,005 \text{ Å}$	$V_{EZ} = 366,3 \text{ Å}^3$
${f b}=6,086\pm 0,005$	$\mathbf{Z}^{+}=2$
$\mathbf{c}=9,\!469\pm0,\!008$	$D_x = 2,084 \text{ g/cm}^3$
$\beta = 98,80 \pm 0,06^{\circ}$	${ m D_4^{20}}~{ m (pykn.)}=2{ m ,}068~{ m g/em^3}$

Die beobachteten systematischen Auslöschungen (h0l nur mit l = 2nund 0k0 nur mit k = 2n vorhanden) führen eindeutig zu der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c-C_{2h}^5$ (Nr. 14). Da die allgemeine Punktlage dieser Raumgruppe vierzählig ist und da die Elementarzelle nur zwei Molekeln enthält, besteht die asymmetrische Einheit der Struktur aus einer Molekelhälfte. Das impliziert von vornherein eine streng zentrosymmetrische Struktur der Molekel im Kristall.

III. Bestimmung der Struktur

Die Intensitätsdaten für die Strukturermittlung wurden integrierten und photometrierten equi-inclination-WEISSENBERG-Aufnahmen um die b-Achse (h0l, h1l und h2l) und die c-Achse (hk0, hk1, hk2) entnommen.

Für die Messungen wurden zwei prismenförmige Kristalle der Dimensionen 0,08 · 0,08 · 0,10 mm verwendet, die wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit in Mark-Röhrehen eingeschmolzen wurden. Da sämtliche Messungen mit Mo--Kα-Strahlung (Zr-gefiltert, λ (K α_1) = 0,70926 Å) durchgeführt wurden, konnte auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden. Der lineare Absorptionskoeffizient des (SCCl₂)₂ beträgt in diesem Fall 20,3 cm⁻¹ (μ R < 0,2). Nach der multiple-exposure-Technik wurden 715 unabhängige Reflexe erfaßt (davon 127 Nullreflexe), das sind etwa 75% der möglichen Reflexe in dem betrachteten Θ-Bereich. Die Intensitäten wurden in der üblichen Weise in |F|-Werte umgerechnet. Die Skalierung der Schichtlinien gegeneinander geschah über doppelt beobachtete Reflexe. Die Strukturfaktoren wurden zunächst nach dem WILSON-Verfahren annähernd absolutiert.

Die Ermittlung der Struktur basierte im wesentlichen auf der Interpretation der dreidimensionalen PATTERSON-Synthese. Die Analyse des Vektordiagramms ergab zwei mögliche Anordnungen der S- und Cl-Atome; von denen sich jedoch nur die schließlich zur richtigen Struktur führende verfeinern ließ. Mit den aus der PATTERSON-Funktion entnommenen Parametern für S, Cl (1) und Cl (2) wurden Strukturfaktoren berechnet. Die mit diesen Werten als Koeffizienten berechnete dreidimensionale Elektronendichtesynthese ergab angenäherte Parameter der noch fehlenden C-Atome. Die aus dieser FOURIER-Synthese erhaltenen Parameter (R_1 -Wert in diesem Stadium 22%) dienten unmittelbar als Startgrößen für die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Minimisiert wurde der Ausdruck $\Sigma \le (|\mathbf{F}_0| - |\mathbf{F}_c|)^2$. Zunächst wurden in 4 Zyklen Atomkoordinaten, isotrope Temperaturparameter und Skalenfaktoren verfeinert. Für die weitere Verfeinerung wurden bei konstanten Skalenfaktoren anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt (insgesamt 36 freie Parameter). Folgendes Gewichtsschema wurde verwendet, das sich nach einer entsprechenden Analyse der Daten als sinnvoll erwies: $\mathbf{w} = (15/\mathbf{F}_0)^2$ für $\mathbf{F}_0 \ge 15$, $\mathbf{w} = 1$ für $15 > \mathbf{F}_0 > 10$, $\mathbf{w} = \mathbf{F}_0/10$ für $\mathbf{F}_0 \le 10$. Alle Parameterverschiebungen im letzten Verfeinerungszyklus lagen unterhalb $0, 1 \sigma$. Eine Differenzsynthese mit den endgültigen F-Werten zeigte keine signifikanten Maxima. Als abschließender R-Wert ergab sich $\mathbf{R}_1 = \Sigma ||\mathbf{F}_0| - |\mathbf{F}_c||/$ $\Sigma ||\mathbf{F}_0| = 0,057$ für die beobachteten Reflexe sowie $\mathbf{R}_1 = 0,074$ einschließlich der nicht beobachteten. Als Atom-Streufaktoren wurden die in den International Tables for X-Ray Crystallography¹⁴) zusammengestellten Werte für C von HOERNI und IBERS sowie für S und Cl von DAWSON verwendet.

Die Atomkoordinaten und Temperaturparameter sind in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßt. Die beobachteten Strukturfaktoren sind in Tab. 3 den berechneten gegenübergestellt.

abweichungen und isotrope Temperaturfaktoren											
	x	у	Z	B[Ų]*)							
c	0,1659 (8)	0,0815 (9)	0,0502 (5)	2,82 (14)							
s	0,0845 (2)	-0,0655 (3)	-0,1140 (2)	3,24(6)							
Cl(1)	0.2499(3)	0.3519(3)	0,0254 (2)	4,24 (7)							

Tabelle 1 Endgültige Atomkoordinaten mit Standardabweichungen und isotrope Temperaturfaktoren

-0,0520(3)

0,3717 (3)

Cl(2)

*) B-Werte vor Beginn der Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren.

0,1654 (2)

3,88 (7)

Tabelle 2 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren*) mit Standardabweichungen

	β11	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
c	0,0179 (10)	0,0225 (16)	0,0093 (5)	0,0006 (16)	0,0020 (6)	-0,0002 (8)
s	0,0185 (3)	0,0304 (5)	0,0091(2)	-0,0023(5)	0,0038(2)	-0,0051 (2)
Cl (1)	0,0280 (3)	0,0164 (6)	0,0174 (2)	-0,0028(5)	0,0049 (2)	0,0011 (3)
Cl (2)	0,0203(4)	0,0317(4)	0,0112(2)	0,0030(5)	-0,0005(3)	0,0056 (3)

*) definiert durch $\exp[-(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2\beta_{12} hk + 2\beta_{13} hl + 2\beta_{23} kl)].$

¹⁴) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, Birmingham 1962.

Tabelle 3		
Beobachtete und	berechnete	Strukturfaktoren

н	ĸ	L	FOBS	FCALC	н	K I	. FOBS	FCALC	H	ĸ	L	FOBS	FCALC	н	ĸ	L	FOBS	FCALC
-															•			
0		2	40.9	48.0		0 -0	2 AZ Q	43.0	1	2	8	11.0	10.5	2	0	.12	4.2	-6-2
2	Ň	7	20.5	22.0		0 -10	3.7	4.0	1	2	10	3.4	2.7	2	1	n .	5.7	-5.2
ă	ă	Ä	5.8	7.4	i	0 -12	10.0	-9.8	i	- 4	11	0.0	0.6	2	ī	ĭ	84.9	85.5
ŏ	ŏ	10	0.0	-1.0	ĩ	0 -14	0.0	0.4	ī	4	-1	19.9	20.8	ž	ī	ž	5.0	6.9
ō	õ	12	0.0	-1.3	٠ī	1 0	29.4	-29.5	ī	4	-2	4.5	-4.8	2	ī	3	22.6	21.9
0	0	14	4.6	-4.6	1	1 1	5.5	3.6	1	- 4	- 3	16.7	-15.3	2	1	4	7.3	7.5
0	1	1	43.4	47.7	1	1 2	2 72.5	-70.2	1	- 4	-4	13.0	-13.7	2	1	5	35.8	-35.0
0	1	2	23.8	~22.2	1	1 1	30.9	30.0	1	4	-5	21.2	-22.4	2	1	6	3.4	4.1
0	1	3	74.8	-78.9	1	1 4	34.4	-32.0	1	- 4	-6	9.0	-7.7	2	1	7	3.0	4.4
0	1	4	34.0	~35.0	1	1	12.3	-13.2	1	÷	~7	0.0	1.5	2	1	8	14.0	12.9
0	÷.	2	22.3	-21.5	÷.	1 5	2.0	.2.1			-8	3.0	-4+1	ć.	1		1.3	1.0
Ň	-		0.1	-0.1		1 1	1.7	-17+2		- 7	~10	2.0	-7.7	2	-	11	0.0	0.3
ň	- î	,	0.0	0.5	î	1	19.1	19.3	: 1	- 2	-11	3.5	3.7	5	÷	12	1.8	-1-6
ň	î	å	0.0	-2-1	i	î	1.9	0.1	î	5		36.1	34.8	2	î	-1	23.3	-21.7
õ	ĩ	10	7.9	-8.3	ī	- i i:	5.1	6.2	· i	5	ĩ	4.8	-6.1	ž	ĩ	-2	0.0	0.3
ō	ĩ	11	0.0	1.1	1	1 12	0.0	0.4	ī	5	2	5.4	-7.3	2	1	-3	9.7	-10.2
0	1	12	3.4	-4.2	1	1 13	5.5	-5.9	1	5	3	0.0	0.4	2	1	-4	20.2	-20.4
0	1	13	2.6	-2.7	1	1 -1	32.1	35.6	1	5	4	4.6	5.9	2	1	-5	33.4	34.8
0	2	0	56.1	60.4	1	1 -4	19.9	-18.7	1	5	5	3.0	2.9	2	1	-6	25.7	-27.6
0	2	1	5.0	6.5	1	1 -	5.0	-6.3	1	5	6	19.5	17.5	2	1	-7	12.6	12.7
0	Z	2	23.4	-20.4	1	1 -4	33+1	-34.1	1	5	7	3.8	5.6	2	1	-8	3.0	-3.6
0	2	3	11.9	-11.5	1	+ -	42.4	-40.0		2	8	0.0	0.5	2	1	-10	6.3	3.6
	5	2	31.3	-30.1	;	1 -	11 9	12.9	1	2	10	0.0	_1 0	5	11	10	2 1	-2 7
D D	5	~	8.0	7.8	. î	i -	0.0	0.5	;	5	-1	3.1	-4.1	5	1	-12	2.0	-2.3
õ	ž	Ť	27.9	28.2	î	1 -9	11.6	12.2	1	5	-2	32.7	31.9	2	1 .	-13	7.5	-6.1
ō	ž	8	0.0	1.0	i	1 -10	2.2	2.5	i	5	-3	0.0	1.3	2	2	0	23.5	19.2
0	2	9	6.7	7.7	ī	1 -11	14.2	-13.9	ĩ	5	-4	0.0	-1.8	2	2	1	15.9	-14.7
0	2	10	0.0	-1.1	1	1 -12	2.8	2.9	i	5	~5	3.0	3.8	2	2	2	47.6	44.8
0	2	11	5.0	-6.1	1	1 -13	5.1	-5.2	1	5	-6	4.9	4.8	2	2	3	11.1	-11.9
0	Z	12	0.0	-0.3	1	2 (4.2	4.3	1	5	-7	0.0	1.1	2	2	4	21.6	-21.Z
0	3	1	45.8	48.5	1	2	22.1	20.6	1	5	-8	5.5	5.8	2	2	2	23.5	-22.3
8	2	4	13.0	-14-3	1		· · · · ·	- 20 3	1	2	-9	2.9	-4.8	4	4	2	10.7	-10.5
Ň	2	2	34.0	~ 2. 7		5	21.0	-20.5	1	2	-10	6.0	.5 9	2	2	é	9.3	9.8
ň	1	3	16.6	15.1	î	2	20.1	20.0	:	~	ĭ	14.4	-13-9	5	5	ă	8.7	9.2
ŏ	ž	6	3.2	3.4	ī	2 0	20.7	-20.4	î	6	2	6.0	-5.8	2	ž	10	0.0	0.4
ō	3	. 7	10+9	11.1	ī	2	16.0	16.8	ī	6	3	19.2	-17.7	2	2	11	2.8	-2.6
0	3	8	12.0	11.4	1	2 1	3 4.1	4.3	1	6	- 4	2.7	-3.3	2	2	-1	13.6	11.7
0	3	9	0.0	-1.4	1	2. 1	0.0	0.6	1	6	5	3.0	3.7	2	2	-2	31.7	-30.5
0	3	10	12.7	-10.9	1	2 10	11.9	11.6	1	6	6	0.0	2.0	2	2	-3	23.8	24.1
°.	3	11	0.0	0.1	1	2 1	. 0.0		1	ć	, r	0.0	0.5	2	2	-4	15.0	15.2
0	2	ů,	25.0	-0.5		2 14	2. 2.4	-3.8			8	0.0	0.4	2	2	-7	10.8	-11.5
Ň	7	2	26.0	-28 0		5 -	25.6	22.4	1	2	-1	3.4	-0.6	5	-	-7	14.1	1.5
ň	4	3	24.5	-23.9	î	2 -	29.9	27.6	:		-1	12.4	-11.6	2	2	- 8	3.0	3.6
õ	4	4	11.9	-12.7	ī	2 -	26.0	-26.2	i	ě	-4	7.8	8.1	2	2	-9	21.9	22.5
0	4	5	14.0	-15.7	i	2 -	5 2.0	-2.5	ī	6	-5	10.8	-9.7	2	2	-10	0.0	2.3
0	4	6	0.0	1.6	1	2 -0	8.7	-8.6	1	6	-6	7.5	7.2	2	2	-11	7.8	7.8
0	4	7	12.6	12.4	1	2 -	7 8.0	8.6	1	- 6	-7	0.0	2.1	2	2	-12	4.7	-4.6
0	4	8	3.2	-3.2	-1	2 -	3 18.1	18.3	1	6	8	0.0	-1.7	2	3	0	8.5	-8+1
°.	1		4.0	~3.6	1	2 -	4.8	5.2	1	6	-9	0.0	0.5	2	3	1	4.6	-4.8
Ň	2	10	0.0	-10.0	;	2 -1	3.4	-4.0	÷.			0.0	-0.6	4	2		10.0	-18 9
ň	5	•;	8.1	-9.0	- î	2 -1	7.7	-7.9	1			8.5	-7.3	5	2	ž	2.8	-2.3
õ	5	ź	4.0	4.3	. î	3 6	13.5	12.8	i	, 7	3	3.0	3.4	2	ž	5	23.2	-23.2
0	5	3	0.0	1.4	1	3	12.5	-11.6	ī	Ť	4	0.0	0.8	ż	3	6	5.5	-5.7
0	5	4	3.9	-4.7	1	3	2 63.0	-59.2	1	7	5	8.2	8.0	2	3	7	2.1	2.8
0	5	5	8.2	7.9	1	3	3 2.9	-2.9	1	7	6	2.7	2.5	2	3	8	16.5	15.7
0	2	6	10.8	15.1	1	3	26.7	-23.9	1	- 7		10.9	8.3	2	3	.9	0.0	1.1
0	5	é	13.3	12 9	1	2	16.1	16 1	1		-1	0.0	-0.0	4	3	10	40.1	-42 2
ŏ	5	ğ	0.0	-2.1	i	1	1 13.2	-13.6	1	-		3.3	-4.8	2	3	-2	13.1	13.5
ŏ	ś	ıó	4.9	-4.7	ī	์ จัง	0.0	2.7	i	;	-4	7.2	-7.1	2	จั	-3	27.5	-27.7
0	6	0	0.0	-1.7	ĩ	3	3.5	3.6	i	;	-5	0.0	-1.4	2	3	-4	14.7	-15.2
0	6	1	0.0	1.4	1	3 1	0.0	-0.2	1	7	-6	0.0	-0.1	2	3	-5	3.4	-2.8
0	6	2	8.0	7.7	1	3 1	1 3.0	-3.2	1	7	-7	5.8	-6.6	2	3	-6	31.9	-31.5
0	6	3	10.0	-8.9	1	3 1	2 0.0	0.3	1	8	. 0	0.0	-1.0	2	3	-7	6.5	-6.4
0	÷.	4	15.3	15.7	1	3 -	1 13.0	12.6	1	. 6	1	7.6	7.5	2	3	-8	6.7	6.3
	2	2	6.1	-0.9			2 10.0	17.9	1	6	2	0.0	-1.5	4			12.0	-0.6
ŏ	~	7	4.0	3.7	1	3 -	27.1	-27.5	1	6		0.0	-1.5	2	2	-11	0.0	-0.9
õ	6	8	0.0	-1.1	1	3 -	5 0-0	0.5		с 2	í í	5,8	6.9	2	4	0	20.9	21.4
õ	7	ĩ	18.8	-19.8	ĩ	3 -	5 8.9	-8.0	i	ĕ	-1	9.4	9.5	2	4	ĭ	5.4	-4.7
0	7	2	0.0	1.8	ĩ	3 -	7 19.9	19.6	ī	8	-2	0.0	-0.4	2	4	2	18.4	19.4
0	7	3	3.8	-3.7	1	3 -	3 3.2	5.7	ī	8	-3	3.1	4.1	2	4	3	5.5	5.8
0	7	4	2.6	-2.8	1	3 -	9.3	9.1	1	8	3 -4	4.5	4.4	2	4	4	6.0	4.4
0	7	5	0.0	-1.0	1	3 -10	3.9	4.4	2	C	0	37.6	-35.0	2	4	5	4.9	~5.5
0	ľ	6	2.4	2.4	1	3 -1	L 2.9	-3.4	2	0	2	28.9	26+2	2	4	6	8.9	9.7
1	0	2	2 0	11.9	1	1- د	2 3.6	-7 0	2	0	, 4	39.4	-39.5	2	4	1	1.0	6.9
î	õ	2	13-6	-14-1	1	4	29.3	-27.2	4	0	, õ	10.2	- 22.2	2	2	å	13.7	14.5
i	ŏ	6	53.9	-54.3	1	4	2 4.5	4.4	5		5 10	2.7	2.7	2	4	+1	3.2	4.3
ĩ	ŏ	8	9.6	-10.0	i	4	3 47.9	-45.5	2	ň	12	2.2	2.5	2	4	-2	13.4	14.3
1	ò	10	11.7	12.5	ī	. 4	4 11.4	12.4	2	č) -2	108.9	-113.9	2	4	-3	6.3	6.3
1	. 0	12	5.2	-5.7	1	4	5 2.3	4.3	2	c) -4	14.4	-14.4	2	4	-4	17.0	16.9
1	0	-2	63.1	66.4	1	. 4	5 6.2	7.3	2	0) -6	10.4	11.1	2	4	-5	28.3	-27.8
1	0	-4	13.3	-13.7	1	. 4	/ 8.0	7.4	2	¢	-8	3.7	4.1	2	4	-6	2.6	3.2

Tabelle 3 (Fortsetzung)

н	к	L	FOBS	FCALC	н	ĸ	L	FOBS	FCALC	н	к	L	FOBS	FCALC	н	к	L	FOBS	FCALC
2	4	-7	10.6	-11.5	3	1	-8	2.8	3.1	5	0	4	4.2	-3.8	6	2	7	4.0	-3.4
2	4	-9	13.3	12.5	3	1 -	-10	3.3	-2.5	5	ő	8	5.6	-5.5	6	ź	-1	0.0	-1.8
2	4	-10	0.0	-0.8	3	i -	-11	6.0	-5.8	5	0	10	7.0	-8.1	6	2	-2	10.8	11.1
2	5	1	4.5	-4.9	3	1 -	-12	0.0	-0.3	5	0	-2	26.1	-26.0	6	2	-3	7.3	-7.8
2	5	ž	5.0	-5.0	3	2	ĩ	8.7	9.5	5	ŏ	~6	26.3	26.1	6	2	~5	14.9	15.1
2	5	3	4.2	-4.9	3	2	2	9.2	-8.6	5	0	-8	10.2	-10:2	6	2	-6	3.9	4.Z
ź	5	5	6.1	5.5	3	ž	4	3.2	2.8	5	ő	-12	6.2	5.2	6	ź	-8	2.7	-2.6
2	5	6	10.6	-11.8	3	2	5	22.4	-22.5	5	1	0	12.3	-12.2	6	2	-9	0.0	0.8
2	5	a	3.7	5.9	3	2	6	2.0	-2.6	5.	1	2	15.3	15.6	5	2	-10	5.2	-5.0
ż	5	9	2.7	-2.5	3	2	8	10.6	-11.0	5	ĩ	3	8.4	8.7	7	ō	2	3.9	4.5
2	5	-1	3.0	1.8	3	2	10	4.2	3.9	5	1	4	6.0	-6.0	7	0	4	4.8	4.9
2	5	-3	5.9	5.7	3	ž	11	0.0	-1.5	5	ì	6	10.2	-10.7	7	ŏ	-2	4.4	3.8
2	5	-4	4.5	4.4	3	2	-1	21.2	-19.5	5	1	7	6.4	6.5	7	0	-4	17.8	17.0
ž	ś	-6	5.4	-6.1	3	ź	-3	47.1	-47.5	5	i	ŝ	6.2	-6.0	7	ŏ	-8	13.6	-12.5
Z	5	-7	6.3	-5.4	3	2	-4	18.0	-17.4	5	1	-1	24.6	-25.1	7	L	0	0.0	0.3
ź	5	-9	0.0	-1.5	د	2	-6	20.5	-21.5	5	1	-3	14.7	-14.9	7	1	2	7.2	-7.4
2	5	-10	9.9	9.6	3	ž	-7	5.0	-5.7	5	ī	-4	8.5	-8.5	Ť	ī	3	4.2	5.1
2	6	0	10.9	-11.9	3	2	-8	9.0	8.8	5	1	-5	19.8	19.7	777	1	4	5.7	6.6
2	6	ż	15.2	-16.4	3	2 -	10	8.3	-8.4	ś	î	-7	7.5	-8.1	÷	i	6.	0.0	-0.5
2	6	3	5.0	5.4	3	2 -	-11	3.2	4.5	5	1	-8	0.0	1.4	7	1	-1	8.3	-8.7
ź	6	5	0.0	-0.7	4	- ő -	0	21.3	~20.9	5	i	-10	0.0	-0.1	÷	i	-2	20.8	20.5
2	6	6	3.7	5.4	4	0	2	47.7	46.3	5	1	-11	0.0	-1.1	7	1	-4	5.6	5.1
ź	6	8	0.0	-1.6	4	0	4	40.8	38.8	5	2	0	25.2	26.6	7	1	-5	11.4	10,6
2	6	-1	0.0	-0.9	4	ŏ	8	0.0	-0.6	5	z	2	10.6	11.5	7	ī	-7	8.0	-7.9
2	6	-2	2.6	-2.6	4	0	10	6.5	6.3	5	2	3	21.6	22.7	77	1	-8	4.4	3.3
2	6	-4	5.0	-5.9	4	ŏ	~4	26.0	25.7	ś	ž	5	7.8	-7.9	÷	ż	ó	10.2	-10.7
2	6	-5	13.2	-13.2	4	0	-6	9.5		5	2	6	6.1	6.4	7	2	I	12.0	-12.5
2	6	-7	5.8	-4.7	4	ŏ -	-10	5.6	-6.3	ś	2	8	0.0	-1.6	7	2	3	0.8	1.9
2	5	-8	3.8	-4.9	4	0 -	-12	4.0	-4.6	5	2	9	3.0	4.0	7	2	4	0.0	0.7
2	7	ĩ	2.5	3.9	4	î	ĩ	24.1	-23.0	5	ź	-z	19.5	-20.3	7	ź	-1	12.3	-12.3
2	7	2	3.0	2.4	4	1	2	1.7	-2.8	5	2	-3	8.9	9.4	7	2	-2	2.1	2.9
2	7	4	0.0	1.1	4	1	4	31.4	-1-4	5	2	-4	9.3	9.2	7	2		13.0	-6.0
2	7	5	11.0	11.0	4	ĩ	5	6.1	-6.8	5	2	-6	8.4	8.6	ŕ	z	-5	0.0	-0.8
2	7	-1	13.6	14.7	4	1	6	7.6	-7.6	5	2	-7	7.1	-12.8	7	2	-6	2.2	-3.3
2	7	-3	12.5	12.9	4	î	8	6.0	-6.0	ś	ž	-9	3.3	4.4	. 7	ž	-8	4.9	-4.4
2	7	-4	0.0	-0.3	4	1	.9	6.6	6.2	5	2	-10	5.2	-4.7	8	0	0	7.1	7.0
2	8	õ	2.8	-4.0	4	1	-1	54.3	-51.6	6	õ	-11	20.8	-20.4	8	ŏ	-2	7.8	7.4
2	8	1	0.0	-1.6	4	1	-2	10.1	8.9	6	0	2	22.3	-20.6	8	0	-4	7.6	8.2
ž	8	-1	0.0	0.7	4	1	-3	5.1	-6.5	6	0	6	1.8	2.0	8	1	ĩ	5.9	-5.1
z	8	-3	5.9	4.4	4	1	-5	2.0	-2.3	6	0	.8	10.9	-11.1	8	1	2	0.0	1.3
3	ŏ	2	0.0	0.8	4	1	-7	0.0	0.9	6	ŏ	-2	0.0	1.6	8	1	4	0.0	-10.1
3	0	4	19.9	19.6	4	1	-8	13.5	13.6	6	0	-4	2.3	-3.0	8	1	-1	0.0	1.1
3	0	8	9.2	-9.1	4	1 -	-9	2.0	-0.2	6	0	-6	0.0	-0.1	8	1	-2	3.0	-3.1
3	0	10	10.5	10.4	4	<u> </u>	-11	7.4	-6.7	6	ō	-10	9.8	-9.4	8	ī	-4	4.6	5.3
3	0	-2	8.0 47.0	6.8 -46.3	4	2	-12	0.0 33.1	-1.4	6	1	- 0	3.3	4.0	8	1	5 6	2.5	Z.7
3	ō	-4	49.1	-50.1	4	Z	ĩ	12.1	12.9	6	i	ž	4.8	5.2	8	ĩ	-7	3.0	-4.1
3	0	-6	22.6	22.8	4	2	2	13.6	14.3	6	1	3	9.3	9.4	8	2	0	0.0	1.0
3	ō	-10	19.1	-18.7	4	ž	4	13.0	12.5	6	i	5	18.0	17.5	8	ž	2	6.6	-6.8
3	0	-12	3.2	-3.4.	4	2	5	7.2	7.5	6	1	6	2.0	1.7	8	2	-1	10.2	-10.6
ŝ	ĩ	ĭĭ	1.4	2.1	4	ź	7	1.9	-2.4	6	i	8	0.0	-0.4	8	ź	-3	2.3	-2.1
3	1	2	30.4	29.3	4	2	8	0.0	0.3	6	1	-1	11.3	11.4	8	2	-4	0.0	1.2
3	i	4	1.4	-1.5	4	2	10	4.5	3.2	6	1	-2	15.3	-10.3	8	2	-5	0.0	-0.1
3	1	5	4.0	4.7	4	2	-1	16.8	16.7	6	ĩ	-4	6.1	-6.2	8	2	-7	2.4	-3.1
3	1	7	16.4	-16.1	4	2.	-2 -3	13.6	-13.9	6	1	-5 -6	7.4	7.0	9	0	2	4.1 7.9	-3.9
3	ĩ	8	7.2	7.7	4	2	-4	2.7	3.1	6	i	-7	2.5	2.4	ý	ĭ	ō	2.6	-2.8
3	1	9 10	5.5	-5.7	4	2	-5	28.1	-29.0	6	1	-8	0.0	-1.6	9	1	1	7.8	-8.4
3	i	ĩĩ	10.0	9.4	4	2	-7	ā.0	1.5	6	ī	-10	4.0	-5.1	9	i	-2	2.7	-2.7
3	1	-1 -2	5.1	4.6	4	2	-8	0.0	1.6	6	2	0	3.8	-3.5	9	ļ	-3	4.6	5.0
3	î	-3	39.3	-39.5	4	2 -	-10	4.1	-4.5	6	2	2	4.9	-5.6	9	i	-5	5.8	-7.1
3	1	-4	3.4	3.2	4	2 -	-11	8.3	-8.2	6	2	3	4.5	-4.6	9	2	0	2.2	-2.7
3	i	~6	4.3	5.5	5	6	0	2.4	-1.9	6	2	5	4.9	-5.4	9	2	-1	2.2	1.9
3	1	-7	37.7	39.0	5	0	2	13.2	12.8	6	2	6	0.0	1.4	2	-			

IV. Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die Molekel hat die Struktur eines exakt planaren Vierrings aus alternierenden C- und S-Atomen mit verzerrt-tetraedrischer Bindungsverteilung um die sp³-Kohlenstoffatome. Die ermittelten Bindungsabstände und



Abb. 1. Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in Grad im $(SCCl_2)_2$ -Molekül

-winkel sind in Abb. 1 und in Tab. 4 zusammengefaßt. Die Abb. 2 und 3 zeigen die Struktur im Zusammenhang. Die Packung der Molekeln ist bestimmt durch Cl-Cl und Cl-S-VAN DER WAALS-Kontakte. Die in Tab. 5

> Tabelle 4 Intramolekulare Atomabstände und Bindungswinkelinkristallinem (SCCl₂)₂ (in Klammern: Standardabweichungen σ in Einheiten der letzten Stelle)

Bindungslängen:		
		Mittelwert
C-S	1,801 (6) Å 1,807 (6)	$\hat{\mathbf{A}}$ 1,804 Å
C - Cl (1) C - Cl (2)	1,760 (6) 1,778 (6)	1,769
Nicht gebundene	intramolekul	are Kontakte:
C - C	2,413 (11)	Å
S-S	2,684(3)	
CI(1) - CI(2)	2,845(3)	
S - Cl(1)	2,983(3))
$\mathrm{S-CI}$ (2)	2,987 (3) 2,987 (3) 2,987 (3)	2,986
Bindungswinkel:		
S = C - S	$96,1~(6)^{\circ}$	
C - S - C	83,9 (5)	
S - C - SI(1)	113,8 (4))
S = C = CI(2)	113,8 (4) 112,9 (4) 113,2 (4) 105,1 (4)	$\left.\right\} 113,4^{\circ}$
UI(1) = U = UI(2)	107,1(4)	

zusammengestellten kürzeren intermolekularen Atomabstände entsprechen sämtlich etwa der Summe der entsprechenden VAN DER WAALS-Radien (3,60 Å für Cl-Cl, 3,65 Å für Cl-S)¹⁵).





¹⁵) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Ithaca 1960.

At	om a	Atom	b	Abstand		
С	I	Cl (2)	п	3,861 Å		
\mathbf{S}	I	Cl (1)	m	3,875		
\mathbf{s}	I	Cl (1)	IV	3,949		
\mathbf{s}	I	Cl (2)	n	3,675		
\mathbf{s}	Ι	Cl (2)	V	3,792		
Cl (1) I	CI (1)	VI	3,654		
Cl (1) I	Cl (1)	/II	3,782		
Cl (1) I	Cl (2) V	III	3,558		
CI (1) I	Cl (2)	II	3,723		
Cl (1) I	Cl (2)	IV	3,812		
Cl (1) I	Cl (2)	IX [3,901		
Cl (2) I	Cl (2) V.	ш, х	3,707~(2 imes)		
Cl (2) I	Cl (2)	Π	3,810		
I	x, y, z					
II	$1 - x, \bar{y}$, <u>z</u>				
III	x, -1 +	y, z				
IV	x, 1/2	y, $-1/2 + z$				
v	x, -1/2	-y, -1/2 +	Z			
VI	x, 1−y,	Z				
VII	1 — x, 1	- y, z				
VIII	1 – x, 1/	2 + y, $1/2 -$	z			
IX	$\mathbf{x}, 1 + \mathbf{y},$	Z				
х	1 - x, -	-1/2 + y, $1/2$	— z			

Tabelle 5 Intermolekulare Atomabstände ≤ 4.0 Å in kristallinem (SCCl₂)₂

Die ideale D_{2h} -Symmetrie der (SCCl₂)₂-Molekel ist durch Kristallfeldeinflüsse innerhalb der Fehlergrenzen praktisch nicht verzerrt. Die Unterschiede zwischen den jeweils kristallographisch mehrfach bestimmten chemisch äquivalenten Bindungsparametern sind nicht als signifikant anzusehen; die relativ besonders stark unterschiedlichen C--Cl-Bindungslängen differieren um weniger als $2 \sigma_d [\sigma_d^2 = \sigma^2(1) + \sigma^2(2)]$. Ähnliches gilt für die S-C--Cl-Bindungswinkel.

Alle Bindungen in der Molekel stellen praktisch ideale Einfachbindungen dar. Sowohl die cyclischen C—S- (Mittelwert 1,804 Å) als auch die exocyclischen C—Cl-Bindungslängen (Mittelwert 1,769 Å)¹⁶) entsprechen recht genau den Summen der Kovalenzradien von 1,81 Å für C(sp³)—S und 1,76 Å für C(sp³)—Cl¹⁵) und stimmen mit Literaturwerten für Verbindungen mit ähnlichen Bindungsverhältnissen (Mittelwert 1,817 Å für C(sp³)—S und

¹⁶) Diese Bindungslängen sind noch auf den scheinbar bindungsverkürzenden Effekt der Drehschwingungen der als starr angenommenen Molekel zu korrigieren¹⁷). Die Korrektur liegt im vorliegenden Fall in der Größenordnung von +0,004 bis +0,010 Å und ist für die exocyclischen C—Cl-Bindungslängen am größten.

¹⁷) D. W. J. CRUICKSHANK, Acta crystallogr. [Copenhagen] 9, 754, 757 (1956); 14, 896 (1961).

1,767 Å für C(sp³) – Cl) überein¹⁸). Es wird also keine sichtbare Beeinflussung der Bindungsabstände in der Molekel durch den relativ "gespannten" Ring beobachtet, wie es z. B. für das Cyclobutan (C–C-Bindungsabstand 1,568 Å)¹⁹) angenommen wird. Der Vergleich mit den Bindungsverhältnissen im monomeren Thiophosgen zeigt die zu erwartenden Unterschiede. Im SCCl₂ stellt die Thiocarbonylbindung praktisch eine vollständige ($\sigma + \pi$) – C(sp³)–S-Doppelbindung dar (Bindungslänge 1,63 Å)²⁰) (vgl. dazu auch²¹)), während der C–Cl-Abstand (1,70 Å)²⁰) etwa der üblichen C(sp²)–Cl-Bindungslänge entspricht. Die Vergrößerung der Abstände im Dimeren ergibt sich wie zu erwarten als Konsequenz des Wegfalls der π -Bindung und der sp²–sp³-Umhybridisierung am C.

Die Bindungswinkel im Ring von 96,1° für S-C-S und 83,9° für C-S-C sind notwendigerweise sehr viel kleiner als die Optimalwerte (Tetraederwinkel bzw. $\geq 90^{\circ}$) und ergeben sich als offenbar günstiger Kompromiß zwischen maximaler Orbital-Überlappung und geringster Abstoßung der nicht bindenden Elektronenpaare am S. Diese Ringspannung

Tabelle 6

Bindungswinkel	und	Bindungsabstände	in	einigen	anorganischen	ABAB-Vier-
ringsystemen						

Verbindung	Ringsystem ABAB	∢ В-А-В	∢ А-В-А	d _{AB}	Literatur
$(\operatorname{BeCl}_2)_{n}$ $[\operatorname{Cl}_2 BN(\operatorname{CH}_3)_2]_2$	Be - CI - Be - CI $B - N - B - N$ $AI - Br - AI - Br$	98,2 93,1	81,8° 86,9	2,02 Å 1,591	²²) ²³) ²⁴)
$(SCCl_2)_2$ $(SiS_2)_n$	C-S-C-S $Si-S-Si-S$	96,1 99	82 83,9 81	2,34, 2,42 1,804 2,14	diese Arbeit ¹⁰)
$\frac{ (CH_3)_2SiS _2}{(SiSe_2)_n}$ $(CH_3NPCl_3)_2$	$\begin{array}{c} \mathbf{Si} - \mathbf{S} - \mathbf{Si} - \mathbf{S} \\ \mathbf{Si} - \mathbf{Se} - \mathbf{Si} - \mathbf{Se} \\ \mathbf{N} - \mathbf{P} - \mathbf{N} - \mathbf{P} \end{array}$	(105) 99 99,5; 98,3	(75) 81 80,5; 81,7	2,18 2,23 1,635; 1,629 (äqu.)	23) 11) 26)
$(CH_{v}NPF_{2}C_{6}H_{5})_{2}$	N - P - N - P	99,4	80,6	1,769; 1,776 (ax.) 1,64 (äqu.) 1,78 (ax.)	27 j

¹⁸) L. E. SUTTON (Ed.), Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, London 1958 und 1965.

¹⁹) J. D. DUNITZ u. V. SCHOMAKER, J. chem. Physics 20, 1703 (1952).

²⁰) L. O. BROCKWAY, J. Y. BEACH U. L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. 57, 2693 (1935).

²¹) B. KREBS U. D. F. KOENIG, Z. Naturforschg. 23b, 109 (1968); Acta crystallogr. [Copenhagen] (im Druck).

²²) R. E. RUNDLE u. P. H. LEWIS, J. chem. Physics 20, 132 (1952).

²³) H. HESS, Z. Kristallogr. 118, 361 (1963).

²¹) P. A. RENES U. C. H. MACGILLAVRY, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64, 275 (1945).

²⁵) M. YOKOI, T. NOMURA U. K. YAMASAKI, J. Amer. chem. Soc. 77, 4484 (1955).

²⁶) L. G. HOARD U. R. A. JACOBSON, J. chem. Soc. [London] (A) **1966**, 1203; H. HESS U. D. FORST, Z. anorg. allg. Chem. **342**, 240 (1966).

²⁷) J. W. Cox u. E. R. COREY, Chem. Commun. 1967, 123.

ist offensichtlich für die Unbeständigkeit des $(SCCl_2)_2$ gegenüber einer Rückdissoziation in das Monomere verantwortlich. Noch größer ist diese Ringspannung in dem thermisch entsprechend noch unbeständigeren Hydrolyseprodukt des dimeren Thiophosgens, dem 2,2-Dichloro-1,3-dithiacyclobutanon-(4), in dem ein sp³-hybridisiertes C-Atom im Ring durch ein sp²hybridisiertes ersetzt ist⁴)¹³.

In Tab. 6 sind die Bindungswinkel in einigen weiteren Verbindungen von Hauptgruppenelementen mit ABAB-Vierringsystemen, nämlich in Siliciumehalkogeniden, im Al_2Br_6 , im polymeren Berylliumdichlorid sowie in Diazaphosphetidinen und Diazaboretidinen mit denen des vorliegenden Dithiacyclobutan-Systems vergliehen. Es sind nur solche Verbindungen aufgeführt, für die genügend genaue Strukturdaten vorliegen.

Obwohl die Hybridisierungs- und Koordinationsverhältnisse in diesen Verbindungen verschiedenartig sind, wird jedoch beim Vergleich folgende Tendenz deutlich. Entsprechend den höheren p-Anteilen an den σ - und koordinativ bindenden Orbitalen der jeweils schwereren oder elektronegativeren Atome in den betrachteten Ringen sowie der größeren Raumbeanspruchung ihrer nicht bindenden Elektronenpaare sind die Ring-Bindungswinkel an diesen Atomen kleiner als 90° (exp. Werte 80,5-86,9°). Damit werden den verbleibenden (zum großen Teil tetraedr. hybridisierten) Atomen Ring-Bindungswinkel >90° (exp. Werte 99,5-93,1°) ermöglicht, die nur relativ wenig von den Idealwerten abweichen. Im Fall des Diazaboretidin-Ringsystems im [Cl₂BN(CH₃)₂]₂ werden die sterischen Verhältnisse im Ring wahrscheinlich durch Dreizentrenbindungen mit B-B-Bindungsanteilen mitbestimmt.

Bemerkenswert ist der ungewöhnlich kurze intramolekulare nicht gebundene S-S-Atomabstand von 2,683 Å im 4-Ring des $(SCCl_2)_2$. Er ist innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit den nicht gebundenen S-S-Abständen in der Tetraschwefeltetranitrid-Molekel von 2,688-2,702 Å²⁸) und ist nur wenig länger als die partiell gebundenen S-S-Abstände von 2,576 und 2,586 Å im S₄N₄. Da nicht anzunehmen ist, daß eine bindende Wechselwirkung zwischen den Ring-S-Atomen im $(SCCl_2)_2$ besteht, stellt der Wert von etwa 2,68 Å wahrscheinlich den unter günstigsten sterischen Verhältnissen möglichen kürzesten Abstand zwischen zwei nicht gebundenen S-Atomen dar.

Die Analyse der Temperaturparameter des $(\text{SCCl}_2)_2$ ergibt folgendes Bild: Die Wurzeln aus den mittleren quadratischen Schwingungsamplituden entlang den Hauptachsen der Schwingungsellipsoide betragen für C 0,191; 0,202 und 0,207 Å; für S 0,172; 0,194 und 0,258 Å; für Cl (1): 0,171, 0,239 und 0,279 Å; für Cl (2): 0,176, 0,225 und 0,268 Å. Das tetraedrisch koordinierte C-Atom schwingt also im Gegensatz zu den S- und Cl-Atomen praktisch isotrop. Die kürzesten Hauptachsen für die Cl-Atome bilden mit der jeweiligen C—Cl-Bindungsrichtung Winkel von 6,2 bzw. 5,5° und sich damit den Bindungen nahezu parallel. Auch die Schwingungsparameter der S-Atome sind physikalisch sinnvoll: die kürzeste Hauptachse ist etwa parallel zu S—S' (Abweichung 4,7°), die mittlere parallel zu C—C' (Abwei-

²⁸) B. D. SHARMA u. J. DONOHUE, Acta crystallogr. [Copenhagen] 16, 891 (1963).

¹⁴ Z. anorg. allg. Chemie. Bd, 365.

chung 2,4°), die Richtung der stärksten Schwingung bildet einen Winkel von 4° mit der Flächennormalen des Vierrings.

Die Rechnungen für die vorliegende Strukturbestimmung wurden mit der IBM 7040-Anlage in Göttingen durchgeführt. Es wurden z. T. eigene Programme sowie dem Brookhaven National Laboratory Programmsystem entnommene und modifizierte Versionen der Programme ORFLS und ORFFE von W. R. BUSING, K. O. MARTIN und H. A. LEVY sowie FORDAP von A. ZALKIN und SADIAN von W. H. BAUR verwendet.

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER sehr für die großzügige Förderung unserer Arbeit. Den Herren Dr. W. C. HAMILTON und Dr. D. F. KOENIG (Brookhaven National Laboratory) gilt unser Dank für ihre Unterstützung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Sachmitteln gedankt.

Göttingen, Anorganisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juni 1968.

210