

Cycloheptaschwefel, S₇, und Cyclodekaschwefel, S₁₀ – zwei neue Schwefelringe

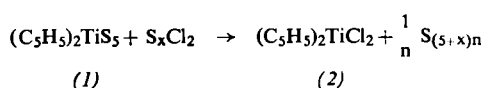
Von Max Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf und E. Wilhelm^[*]

Die ersten gelungenen Versuche zur gezielten chemischen Synthese thermodynamisch unbeständiger Verbindungen aus gleichen Atomen („Elementmodifikationen“) führten mit der Darstellung von Cyclohexaschwefel, S₆, und Cyclododekaschwefel, S₁₂, durch kinetisch kontrollierte „doppelte Umsetzungen“ nach



zum Erfolg^[1]. Die den Voraussagen^[2] klar widersprechende Beständigkeit von inzwischen auch aus Schwefelschmelzen isoliertem S₁₂^[3] veranlaßt uns zur weiteren Verfolgung der experimentell recht schwierigen Umsetzungen zwischen Sulfanen und Chlorsulfanen mit dem Ziel, noch unbekannte neue Schwefelringe darzustellen.

Inzwischen ist uns dies auch nach zwei weiteren Verfahren gelungen: Das kürzlich beschriebene^[4] Bis(π-cyclopentadienyl)titan(IV)-pentasulfid, (C₅H₅)₂TiS₅ (1), reagiert mit niederen Chlorsulfanen unter milden Bedingungen quantitativ nach

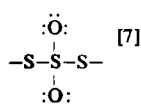


Aus (1) und SCl₂ (x = 1) erhielten wir so praktisch 100% (2) und Schwefel, der in 87% reines S₆ (n = 1) und 11% reines S₁₂ (n = 2) aufgetrennt werden konnte.

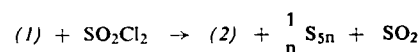
Die Umsetzung von (1) mit S₂Cl₂ (x = 2) verläuft ebenfalls quantitativ. Aus dem dabei gebildeten Schwefel konnten wir bis jetzt den bisher unbekannten Cycloheptaschwefel, S₇, (n = 1) in 23-proz. Ausbeute isolieren. Dieser erste ungeradzählige Schwefelring beansprucht insofern besonderes Interesse, als ein Siebenring mit gleichen Abständen, Bindungs- und Diederwinkeln und damit gleichem Energieinhalt aller Schwefelatome nicht denkbar ist, und S₇ daher nicht als beständig zu erwarten war^[5] (wenn von einem aus bindungstheoretischen Gründen – Diederwinkel 180° – unwahrscheinlichen ebenen Ring abgesehen wird).

S₇ kristallisiert aus Toluol in zentimeterlangen, intensiv gelben Nadeln, die – im Gegensatz zum viel helleren S₈ – auch beim Abkühlen ihre Farbe beibehalten. S₇ schmilzt reversibel bei 39°C und wird bei ≈ 45°C durch Polymerisation hochviskos, bei ≈ 115°C wieder dünnflüssig, bei 159°C wieder hochviskos und bei weiterem Erhitzen wieder dünnflüssig. Unter Lichteinwirkung wandelt es sich über polymeren Schwefel leicht in S₈ um, ebenfalls beim Lagern bei Raumtemperatur; in der Kälte ist S₇ im Dunkeln wochenlang unzersetzt haltbar. Von Röntgenlicht wird S₇ bei Raumtemperatur rasch zersetzt, doch gelangen gute Einkristallaufnahmen bei –80°C (Raumgruppe C_{mma}, Gitterkonstanten: a = 21,77 Å, b = 20,97 Å, c = 6,09 Å, 112 Atome = 16 Formeleinheiten in der orthorhombischen Elementarzelle; die Struktur wird zur Zeit berechnet.)^[6]

Wegen der Unbeständigkeit der Gruppierung



führt auch die quantitative Umsetzung von Sulfurylchlorid mit (1) unter SO₂-Abspaltung zu Schwefelringen nach



Dabei konnten wir bis jetzt in reiner Form Cyclodekaschwefel, S₁₀, (n = 2) isolieren. S₁₀ kristallisiert in charakteristischen, intensiv gelben, rhombischen Tafeln (aus CS₂). Wie S₆ zeigt auch S₁₀ keinen scharfen Schmelz- oder Zersetzungspunkt, sondern geht oberhalb ≈ 60°C unter Polymerisation in einen zähflüssigen Zustand über. Seine Lichtempfindlichkeit entspricht ebenfalls dem Cyclohexaschwefel. Auch im Dunkeln kann S₁₀ nur bei tiefen Temperaturen (≈ –40°C) länger unzersetzt aufbewahrt werden. Erwartungsgemäß ist die neue Schwefelmodifikation auch im Hochvakuum nur in geringem Ausmaß unzersetzt verdampfbar, wie aus dem Massenspektrum hervorgeht^[8].

Nach den bisherigen Ergebnissen unserer Untersuchungen zur gezielten Synthese thermodynamisch unbeständiger Elementmodifikationen stehen somit zur Zeit folgende ringförmige Schwefelmoleküle definiert für vergleichende Betrachtungen zur Verfügung: S₆, S₇, S₈, S₁₀ und S₁₂.

Arbeitsvorschriften:

Synthese von S₆ und S₁₂: 5 g (14,8 mmol) (1) in 250 ml CS₂ werden unter Lichtausschluß bei 0°C unter Rühren mit 1,52 g (14,8 mmol) SCl₂ in 100 ml CS₂ versetzt (Farbänderung von violett nach hellrosa). Das ausgefallene (2) wird abfiltriert. Aus dem eingeeengten Filtrat (orangegelber Feststoff) wird S₆ mit 30 ml CS₂ kalt extrahiert, der ungelöste Rest in 250 ml heißem CS₂ aufgenommen und daraus beim Abkühlen S₁₂ auskristallisiert: Ausbeute an (2) 3,6 g (98%), an S₆ 2,48 g (87,3%), an S₁₂ 0,32 g (11,3%).

Synthese von S₇: 1,35 g (4 mmol) (1) in 50 ml CS₂ und 0,54 g (4 mmol) S₂Cl₂ in 10 ml CS₂; Reaktion wie vorstehend. Nach einstündigem Rühren wird das Filtrat von (2) im Vakuum eingeeengt. Der orangegelbe, ölige Rückstand wird 2–3 mal mit 10 ml kaltem Toluol extrahiert und der Extrakt auf –78°C abgekühlt. Dabei kristallisieren 0,21 g (23,4%) S₇ aus. Mol.-Gew.: 218 (kryoskopisch), 224 (osmometrisch); in Benzol.

Synthese von S₁₀: 0,68 g (2 mmol) (1) in 180 ml CS₂ werden unter Lichtausschluß mit 0,27 g (2 mmol) SO₂Cl₂ in 20 ml CS₂ tropfenweise unter Rühren bei –78°C versetzt. Nach 3 Std. wird das ausgefallene (2) in der Kälte abfiltriert und die unterhalb –10°C im Vakuum auf 5 ml eingeeengte Lösung mit 100 ml kaltem Pentan (–78°C) versetzt. Dabei fallen sofort 0,11 g (35%) S₁₀ aus, das durch mehrmaliges Lösen und Einengen in CS₂ gereinigt wird. Mol.-Gew. 315 (osmometrisch in Benzol).

Eingegangen am 4. Juni 1968 [Z 807a]

[*] Prof. Dr. Max Schmidt, Dipl.-Chem. B. Block, Dipl.-Chem. H. D. Block, Dr. H. Köpf und Dr. E. Wilhelm Institut für Anorganische Chemie der Universität 87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] Max Schmidt u. E. Wilhelm, Angew. Chem. 78, 1020 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 964 (1966).

[2] z. B. L. Pauling, Proc. nat. Acad. Sci. USA 35, 495 (1949).

[3] Max Schmidt u. H. D. Block, Angew. Chem. 79, 944 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 955 (1967).

[4] H. Köpf, B. Block u. Max Schmidt, Chem. Ber. 101, 272 (1968).

[5] F. Tuinstra, J. chem. Physics 46, 2741 (1967).

[6] E. Hellner u. I. Kawada, noch unveröffentlicht.

[7] Max Schmidt, Österr. Chemiker-Ztg. 64, 236 (1963).

[8] U.-I. Záhorszky, Angew. Chem. 80, 661 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Heft 8 (1968).