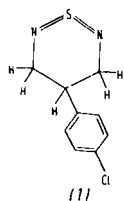
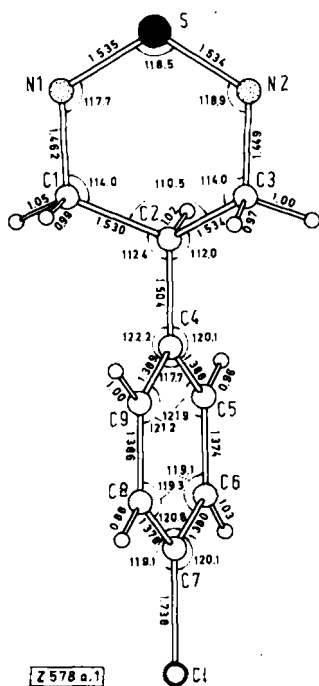


längen (ca. 1.53 Å) unabhängig von den Substituenten an der SN_2 -Gruppe und von der Konfiguration an den $\text{S}=\text{N}$ -Bindungen sind.

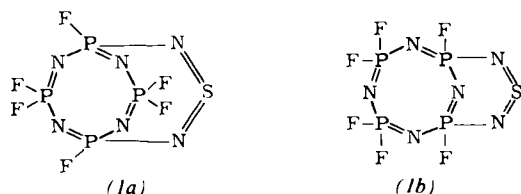
Wir haben jetzt das cyclische Schwefeldiimid 4-(4-Chlorphenyl)-4,5-dihydro-3H-1 λ^4 ,2,6-thiadiazin (I) röntgenographisch untersucht^[2].



Die Verbindung kristallisiert aus Ethanol in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$; Gitterkonstanten: $a = 12.58_1$, $b = 10.95_6$, $c = 7.27_7$ Å, $\beta = 103.0_9^\circ$; $D_{\text{exp}} = 1.44_1$ g·cm⁻³, $D_{\text{R0}} = 1.45_7$ g·cm⁻³; $Z = 4$. Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer wurden mit Cu-K α -Strahlung 1876 unabhängige Reflexe bis zu einem maximalen θ -Wert von 70° vermessen (5-Wert-Messung, $\theta/2\theta$ -Abtastung); 183 Reflexe waren unbeobachtet ($I \leq 2\sigma$). Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden. Durch eine E-Fourier-Synthese mit den 300 größten E-Werten konnten alle Atome (außer H) lokalisiert werden. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) zunächst unter Verwendung isotroper, dann anisotroper Temperaturparameter lieferte zunächst einen R-Wert von 8.2%. In diesem Verfeinerungsstadium konnten mit einer Differenz-Fourier-Synthese alle Wasserstoffatome aufgefunden werden. Unter Einbeziehung der H-Atome mit isotropen Temperaturparametern konvergierte die Verfeinerung bei einem R-Wert von 4.1%.



Röntgenstrukturanalysen^[2, 3], die eine koplanare Anordnung des SN_2 -Systems mit den Substituenten an den Stickstoffatomen für Schwefeldiimide als charakteristisch erscheinen lassen. Wir haben die Verbindung (1) daher röntgenographisch untersucht.



Die durch Sublimation erhaltenen Kristalle von (1) gehören zur monoklinen Raumgruppe $P2_1/b$ mit $a = 9.43_6$, $b = 20.10_2$, $c = 11.62_2$ Å, $\gamma = 103.5_2^\circ$. Die Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten (2 Formeleinheiten/asymmetrische Einheit). Die Kristallstruktur besitzt eine zusätzliche Pseudosymmetrie der Raumgruppe $B2/b$, da Reflexe des Typs $h + l = 2n + 1$ im Mittel wesentlich schwächer sind als Reflexe des Typs $h + l = 2n$. Diese Pseudoauslöschung kommt dadurch zustande, daß sich große Teile der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit in guter Näherung durch die Translation $(\vec{a} + \vec{c})/2$ ineinander überführen lassen. Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer wurden mit Mo-K_α -Strahlung (Nb-Filter) 6176 unabhängige Reflexe bis zu einem maximalen θ -Wert von 30° vermessen (5-Wert-Messung; $\theta/2\theta$ -Abstastung). 2109 Reflexe waren unbeobachtet ($I \leq 2\sigma$). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst. Eine E-Fourier-Synthese mit 213 phasierten Reflexen zeigte die Phosphorlagen, welche der höheren Symmetrie der Raumgruppe $B2/b$ gehorchten. Eine anschließende Fourier-Synthese mit allen, über die Phosphoratome phasierten Reflexen ließ die Schwefelatome erkennen, die die Symmetrie der höhersymmetrischen Raumgruppe durchbrachen. Durch eine weitere Fourier-Synthese unter Einbeziehung der Schwefelatome in die Phasenbestimmung konnten die restlichen Atome (F und N) lokalisiert werden. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate, zunächst unter Verwendung isotroper, dann anisotroper Temperaturfaktoren konvergierte bei einem R-Wert von 5.2 % (beobachtete Reflexe).

Die Analyse zeigte, daß (1) nicht die vorgeschlagene Konstitution (1a)^[1], sondern die eines $9\lambda^4$ -Thia-2,4,6,8,10,11-hexaaza-1 λ^5 ,3 λ^5 ,5 λ^5 ,7 λ^5 -tetraphosphabicyclo[5.3.1]undeca-1,3,5,7(11),8,9-hexaens (1b) hat. Die Überbrückung des Cyclo-tetraphosphazensystems durch die SN_2 -Gruppe erlaubt eine

ebene Anordnung des Systems $\text{P}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{P}$ (Abb. 1). Der durch die SN_2 -Brücke entstehende Sechsring weist eine Halbwannenkonformation mit der Spitze an N-4 auf. Diese Konformation stimmt mit der des 4-(4-Chlorphenyl)-4,5-dihydro-3H-1 λ^4 ,2,6-thiadiazins überein^[3], in dem die SN_2 -Gruppe gleichfalls Teil eines Sechsrings ist.

Der achtegliedrige Cyclo-tetraphosphazenenring liegt in einer über einen großen Bereich abgeflachten Kronen-Sattel-Konformation vor. Bis auf N-4 ist der Achtring fast eben. Die größte Abweichung von der besten Ebene durch seine Atome (außer N-4) beträgt nur 0.11 Å. Das Molekül besitzt im kristallinen Zustand in erster Näherung eine Spiegelebene durch S-1, N-4 und N-2, die senkrecht zur besten Ebene durch den Acht- und Sechsring steht.

Die $\text{S}-\text{N}$ -Bindungen sind 1.53 Å lang und reine $\text{S}^{\text{IV}}=\text{N}$ -Doppelbindungen, wie sie auch in allen anderen röntgenographisch untersuchten Schwefeldiimiden gefunden wurden. Der Winkel am Schwefel (119.3°) ist praktisch gleich mit dem im 4-(4-Chlorphenyl)-4,5-dihydro-3H-1 λ^4 ,2,6-thiadiazin^[3] (118.5°). Die $\text{S}-\text{N}$ -Abstände weisen darauf hin, daß zwischen dem $d_\pi-p_\pi$ -Elektronensystem der SN_2 -Gruppe und dem des Cyclo-tetraphosphazenenringes keine Koppelung besteht. Diese Tatsache wird durch die $\text{P}-\text{N}$ -Abstände untermauert. Im Cyclo-tetraphosphazenenring variieren die $\text{P}-\text{N}$ -Abstände zwischen 1.56 und 1.51 Å und zeigen einen deutlichen Doppelbindungsanteil, wogegen die $\text{P}-\text{N}$ -Abstände zum SN_2 -System mit 1.67 Å um mehr als 0.1 Å länger sind. Die Variation der $\text{P}-\text{N}$ -Bindungslängen im Phosphazenenring steht im Zusammenhang mit der Fluorsubstitution der Phosphoratome und den Bindungswinkeln an den N-Atomen: Der $\text{P}-\text{N}$ -Abstand ist bei höherer F-Substitution am Phosphor und größerem Bindungswinkel am N kürzer. Der Bindungswinkel an N-2 ist extrem groß und mit 154.9° unseres Wissens der größte Bindungswinkel, der jemals an einem formal sp^2 -hybridisierten Stickstoffatom gefunden wurde.

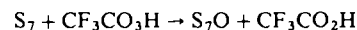
Eingegangen am 14. Oktober 1976 [Z 578 b]

- [1] H. W. Roesky u. E. Janßen, Angew. Chem. 88, 24 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 39 (1976).
- [2] G. Leandri, V. Busetti, G. Valle u. M. Mammi, Chem. Commun. 1970, 413; A. Gieren u. F. Pertlik, Abstracts of the Second European Crystallographic Meeting, Keszthely (Ungarn) 1974, 303; R. T. Kops, E. van Aken u. H. Schenk, Acta Crystallogr. Sect. B 29, 913 (1973); I. Rayment u. H. M. M. Shearer, Acta Crystallogr. Sect. A 31, S 62 (1975).
- [3] A. Gieren u. F. Pertlik, Angew. Chem. 88, 852 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 12 (1976).

Darstellung von Cycloheptaschwefeloxid, S_7O ^[1]

Von Ralf Steudel und Torsten Sandow^[*]

Verbindungen mit kumulierten Schwefel-Schwefel-Bindungen, wie S_8 , R_2S_3 oder R_2S_4 , können mit Trifluorperoxyessigsäure zu Sulfoxiden (S_8O ; $\text{R}_2\text{S}_n\text{O}$, $n = 3$ oder 4) oxidiert werden^[2]. Wir haben jetzt gefunden, daß Cycloheptaschwefel^[3] bei -20°C mit $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ in Dichlormethan mit 45 % Ausbeute glatt zu S_7O reagiert:



S_7O kristallisiert aus CH_2Cl_2 in orangefarbenen, bei -80°C gelben, durchsichtigen, monoklinen Kristallen der Dichte 2.1_5 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (25°C). Die Elementaranalyse und die osmotrische

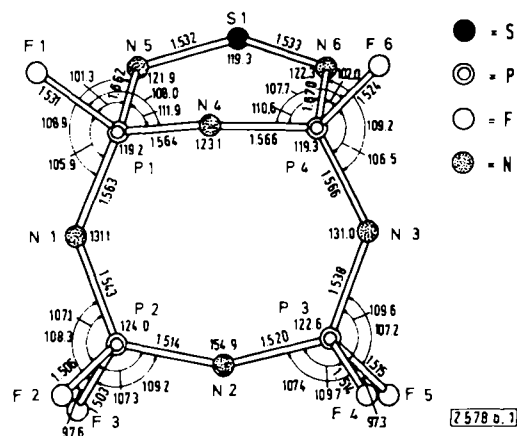


Abb. 1. Struktur des $9\lambda^4$ -Thia-2,4,6,8,10,11-hexaaza-1 λ^5 ,3 λ^5 ,5 λ^5 ,7 λ^5 -tetraphosphabicyclo[5.3.1]undeca-1,3,5,7(11),8,9-hexaens (1b). Die Abstände und Winkel wurden über beide Moleküle der asymmetrischen Einheit gemittelt. Die gemittelten Standardabweichungen betragen für die Bindungsabstände 0.003 Å und für die Winkel 0.2° .

[*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. T. Sandow
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12