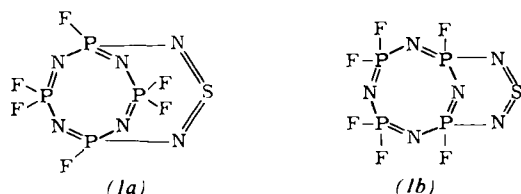


Röntgenstrukturanalysen^[2, 3], die eine koplanare Anordnung des SN_2 -Systems mit den Substituenten an den Stickstoffatomen für Schwefeldiimide als charakteristisch erscheinen lassen. Wir haben die Verbindung (1) daher röntgenographisch untersucht.



Die durch Sublimation erhaltenen Kristalle von (1) gehören zur monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{b}$ 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; $\theta/2\theta$ -Abstufung). 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 $d_\pi\text{-p}_\pi$ -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.

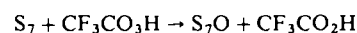
Eingegangen am 14. Oktober 1976 [Z 578 b]

- [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

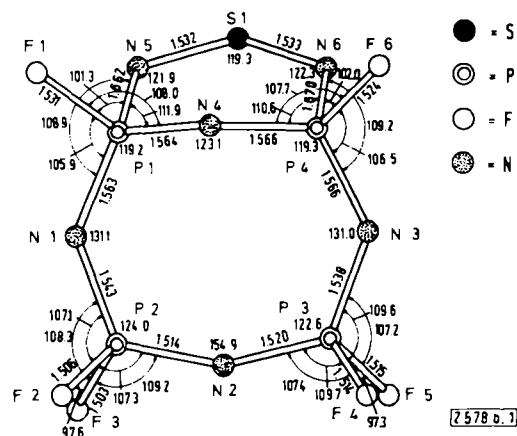
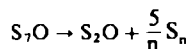


Abb. 1. Struktur des $9\lambda^4$ -Thia-2,4,6,8,10,11-hexaaza-1 λ^5 ,3 λ^5 ,5 λ^5 ,7 λ^5 -tetraphosphabicyclo[5.3.1]undeca-1,3,5,7(11),8,9-hexaens (1b). Die Abstände und Winkel wurden über beide Moleküle der asymmetrischen Einheit gemittelt. Die gemittelten Standardabweichungen betragen für die Bindungsabstände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

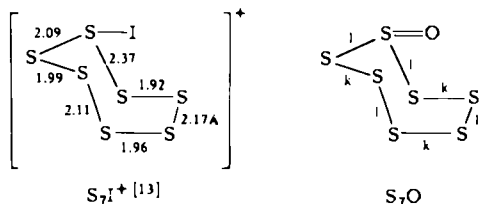
Bestimmung (bei 0°C in CH₂Cl₂) der relativen Molekülmasse (ber. 240; gef. 244) bestätigen die Formel.

S₇O zersetzt sich bei 25°C im diffusen Tageslicht in 24 Stunden vollständig, im Dunkeln jedoch erst innerhalb von mehreren Tagen. Bei –50°C ist die Verbindung längere Zeit unzersetzbar. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 55°C (SO₂-Entwicklung). Bei der Zersetzung unter Normaldruck entstehen SO₂ und polymerer Schwefel, der – nach seinem Raman-Spektrum zu urteilen – nur wenig S₈ enthält. Die massenspektrometrisch^[4] untersuchte Zersetzung im Hochvakuum verläuft wie beim S₈O^[5] nach:



Nachgewiesen wurden die Ionen SO⁺, S₂O⁺ und S_n⁺ (n = 1 bis 8; S₂⁺ am häufigsten, gefolgt von S₃⁺), jedoch trat kein Molekülion auf (Probentemperatur 60°C).

Das bei –90°C aufgenommene Raman-Spektrum^[4] von S₇O konnte durch Vergleich mit den Spektren von S₇^[6] und S₈O^[7] zugeordnet werden und erlaubt einige Aussagen zur Molekülstruktur. Das Molekül S₇ gehört zur Punktgruppe C₁^[8], der daher auch S₇O angehören muß, d. h. alle 18 Normalschwingungen sind raman-aktiv. Davon konnten 17 identifiziert werden (Tabelle 1), nämlich ν_{SO} (das im Kristall in drei Komponenten aufgespalten ist)^[9], 1 δ_{SSO}, 7 ν_{SS} und die 8 Deformations- und Torsionsschwingungen des Ringes. Da die Spektren von S₇ und S₇O im Bereich der Ringdeformationsschwingungen sehr ähnlich sind, müssen beiden Verbindungen Ringe der gleichen Konformation zugrunde liegen. Dagegen besteht bei den SS-Valenzschwingungen keine Ähnlichkeit, was auf den Einfluß des Sauerstoff-Atoms zurückzuführen ist (vgl. das Paar S₈/S₈O^[7b, 10]). Die aus den Wellenzahlen der SS-Valenzschwingungen ermittelbaren SS-Kernabstände^[11] betragen: 1.93, 1.97, 1.99, 2.11, 2.14, 2.17 und 2.19 Å [drei kurze (k) und vier lange (l) Bindungen verglichen mit dem Einfachbindungsabstand von 2.06 Å^[12]]. S₇O ähnelt damit dem isoelektronischen Kation S₇I⁺, das kürzlich als Hexafluoroantimonat isoliert und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde^[13]. Der SO-Kernabstand ergibt sich aus ν_{SO} über die nach dem Zweimassemmodell^[14] berechnete Valenzkraftkonstante^[15] zu 1.48 Å.



lyse charakterisiert wurde^[13]. Der SO-Kernabstand ergibt sich aus ν_{SO} über die nach dem Zweimassemmodell^[14] berechnete Valenzkraftkonstante^[15] zu 1.48 Å.

Tabelle 1. Wellenzahlen und Intensitäten der Normalschwingungen im Raman-Spektrum von kristallinem S₇O (cm⁻¹; Probentemperatur –90°C, spektrale Spaltbreite 1.5 cm⁻¹, Intensitäten: vs sehr stark, s stark, m mittel, w schwach, vw sehr schwach: ν Valenz-, δ Deformations-, τ Torsionsschwingung).

1113 vw	ν _{SO}	390 w	δ _{SSO}	209 w	δ _{Ring} und τ _{Ring}
1102 w		372 w-m		193 m	
1098 vw		345 m		165 s	
575 m		325 vs		158 m	
534 w	ν _{SS}	292 s	ν _{SS}	129 w-m	δ _{Ring}
517 m		281 m			
402 w		232 s			

Die Darstellung von S₇O wirft die Frage auf, ob das hypothetische, mit S₇O isoelektronische und mit Cyclooctaschwefel isomere S₇S als Komponente des flüssigen oder gasförmigen Schwefels in Betracht zu ziehen ist.

Arbeitsvorschrift

0.91 g H₂O₂ (80 %) werden in 95 ml CH₂Cl₂ (durch Säulenchromatographie an basischem Al₂O₃ gereinigt) suspendiert und bei 0°C unter intensivem Rühren mit 4.4 ml (CF₃CO)₂O versetzt. Man erwärmt auf 25°C und rührt, bis keine H₂O₂-Tröpfchen mehr zu erkennen sind. – 272 mg S₇ werden in 80 ml reinstem CH₂Cl₂ bei 0°C gelöst und vor Lichtzutritt geschützt. Bei –20°C werden innerhalb von 15 min 5.6 ml der CF₃CO₃H-Lösung unter Rühren zugetropft. Die goldgelbe Mischung wird 1 Stunde gerührt und dann auf –70°C abgekühlt, wobei 130 mg S₇O (45 %) auskristallisieren, die auf einer gekühlten Glasfritte bei –30°C unter Feuchtigkeitsausschluß gesammelt, mit wenig kaltem CH₂Cl₂ gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Umkristallisation erforderlichenfalls aus 50 ml CH₂Cl₂ durch Lösen bei 0°C und Abkühlen auf –80°C.

Eingegangen am 14. Oktober 1976 [Z 580]

CAS-Registry-Nummern:

S₇O: 60828-66-2, (CF₃CO)₂O: 407-25-0 S₇: 21459-04-1.

- [1] 45. Mitteilung über Schwefelverbindungen. – 44. Mitteilung: R. Steudel, F. Rose u. J. Pickardt, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] R. Steudel u. J. Latte, Angew. Chem. 86, 648 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 603 (1974); Chem. Ber., im Druck.
- [3] M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf u. E. Wilhelm, Angew. Chem. 80, 660 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 632 (1968).
- [4] IR-Spektrometer 325 von Perkin-Elmer; Raman-Spektrometer Cary 82 von Varian mit Krypton-Laser (647.1 nm); Massenspektrometer 711 von Varian (70 eV Elektronenenergie, 220°C Ionenquellentemperatur).
- [5] R. Steudel u. M. Rehsch, Z. Anorg. Allg. Chem. 413, 252 (1975).
- [6] M. Gardner u. A. Roystad, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 599; R. Steudel u. F. Schuster, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] a) R. Steudel u. M. Rehsch, J. Mol. Spectrosc. 51, 334 (1974); b) R. Steudel u. D. F. Eggers, Spectrochim. Acta 31 A, 871 (1975).
- [8] I. Kawada u. E. Hellner, Angew. Chem. 82, 390 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 379 (1970); R. Steudel, Spectrochim. Acta 31 A, 1065 (1975).
- [9] S₇O löst sich gut in CS₂; diese Lösung zeigt im IR-Spektrum nur eine SO-Valenzschwingung, und zwar bei 1129 cm⁻¹.
- [10] P. Luger, H. Bradaczek, R. Steudel u. M. Rehsch, Chem. Ber. 109, 180 (1976).
- [11] R. Steudel, Z. Naturforsch. 30b, 281 (1975).
- [12] R. Steudel, Angew. Chem. 87, 683 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 655 (1975).
- [13] J. Pussmore, P. Taylor, T. Whidden u. P. White, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 689, und persönliche Mitteilung.
- [14] Bezüglich der Berechtigung dieser Näherung siehe R. Steudel, Z. Naturforsch. 25b, 156 (1970); 26b, 750 (1971).
- [15] J. Gillespie u. E. A. Robinson, Can. J. Chem. 41, 2074 (1963).

Reaktion von Molybdat(VI) mit Cyanid-Ionen und Schwefelwasserstoff

Von Michael G. B. Drew, Philip C. H. Mitchell und Christopher F. Pygall[*]

Molybdän-Schwefel-Komplexe können Modelle für die Bindung des Schwefels in molybdän-haltigen Enzymen (z. B. Xanthin-Oxidase) sein. Wir haben daher die bei der Reaktion von wäßrigen Molybdat(VI)-Lösungen mit H₂S und CN⁻ entstehenden komplexen Anionen (1)^[1] und (2)^[2] in Form ihrer Salze (1a) und (2a) röntgenographisch untersucht^[3]. Außerdem gelang es uns, ein weiteres Produkt dieser Reaktion, nämlich das neue Heptacyanomolybdat(II)-Anion (3), in Form seines Kaliumsalzes (3a) zu isolieren und strukturell zu cha-

[*] Dr. M. G. B. Drew, Dr. P. C. H. Mitchell [*], Dipl.-Chem. C. F. Pygall
Department of Chemistry, The University
Whiteknights, Reading RG6 2AD (England)

[*] Korrespondenzautor.