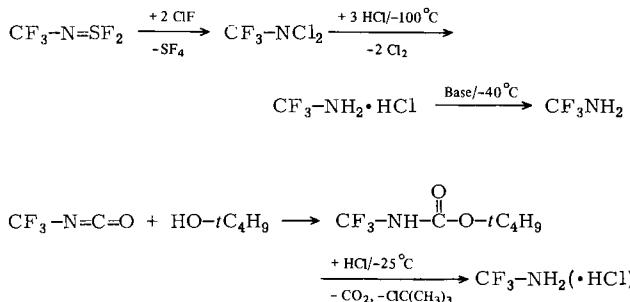


- [1] B. E. Jepson, R. DeWitt, J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 1175 (1976).
[2] a) K. G. Heumann, K. H. Lieser, Z. Naturforsch. B 27, 126 (1972); K. G. Heumann, R. Hoffmann, W. Luecke, ibid. B 30, 497 (1975); b) K. G. Heumann, R. Hoffmann, Angew. Chem. 88, 54 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 55 (1976).
[3] E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc. 54, 1203 (1958).
[4] Vgl. F. W. E. Strelow, Anal. Chem. 32, 1185 (1960).
[5] a) R. M. Diamond, J. Am. Chem. Soc. 77, 2978 (1955); W. A. Platek, J. A. Marinsky, J. Phys. Chem. 65, 2113 (1962); b) D. C. Whitney, R. M. Diamond, Inorg. Chem. 2, 1284 (1963).

Trifluormethylamin, CF_3NH_2 [**]

Von Gerhard Klöter, Walter Lutz, Konrad Seppelt und Wolfgang Sundermeyer^[*]

Trotz seiner Instabilität ist es jetzt gelungen, das bisher unbekannte Trifluormethylamin auf zwei Wegen zu synthetisieren. Der erste Weg entspricht der Darstellung von Trifluormethanol^[1]: Überführung des bekannten *N*-Dichlorderivats^[2] in das Amin. Der zweite Weg beruht auf einer vorsichtigen Spaltung des aus Trifluormethylisocyanat^[3] erhältlichen *tert*-Butylesters der Trifluormethylcarbaminsäure.



Aus dem zunächst entstehenden Aminhydrochlorid lässt sich das Amin durch Einwirkung einer Base (Chinolin, Pyridin, Diethylamin oder Trimethylamin) freisetzen.

CF_3NH_2 ist ein farbloser Feststoff, der bei -21°C unter Zersetzung schmilzt, jedoch zum Teil unzersetzt sublimiert werden kann. Es wurde charakterisiert durch das Massenspektrum [$m/e=85$, CF_3NH_2^+ , und zahlreiche Fragmente], IR-Spektrum [gasförmig; cm^{-1} : 3484 m ($\nu_{as}\text{NH}_2$), 3407 m ($\nu_s\text{NH}_2$), 1611 s (δNH_2), 1310 vs, 1106 vs, 1038 s (νCF und νCN) u. a.], Raman-Spektrum [fest; cm^{-1} : 1647 (15), 1372 (12), 1315 (7), 1272 (8), 914 (8) u. a.], $^1\text{H-NMR}$ -[breites Quartett bei $\delta=6.73$, $J_{HF}=10.6\text{ Hz}$] und $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum [scharfes Triplet bei $\delta=48.9$, $J_{HF}=10.4\text{ Hz}$].

Unerwartet sind die physikalischen Eigenschaften der Verbindung. Während das vor kurzem entdeckte Trifluormethanol CF_3OH leichter flüchtig ist als CH_3OH , ist CF_3NH_2 schwer flüchtig ($K_p \approx 50^\circ\text{C}$, extrapoliert) und schmilzt auch auffallend hoch. Wasserstoffbrücken im CF_3NH_2 können aufgrund des IR-Spektrums für den Gaszustand ausgeschlossen werden. Vielmehr lässt sich aus der Aufspaltung der beiden sehr scharfen NH_2 -Valenzschwingungsbanden nach einer Näherungsformel^[4] ein HNH-Winkel von 110.0° berechnen. Die Feinstruktur der NMR-Signale zeigt, dass das Molekül auch in Lösung nicht assoziiert vorliegt. So bleibt eine Kristallstrukturanalyse abzuwarten, die aber wegen der Empfindlichkeit der Substanz auf Schwierigkeiten stößt.

turanalyse abzuwarten, die aber wegen der Empfindlichkeit der Substanz auf Schwierigkeiten stößt.

CF_3NH_2 ist wegen des induktiven Effekts des Fluors erwartungsgemäß eine schwächere Base als CH_3NH_2 . Dies findet seine Parallele in der Zunahme der Acidität von CH_3OH zu CF_3OH . Säureeigenschaften, wie sie das verwandte H_2NTeF_5 aufweist^[5], wurden für CF_3NH_2 sowie auch für H_2NSF_5 ^[6] noch nicht beobachtet.

Das einfachste primäre Perfluoralkylamin zersetzt sich bei Raumtemperatur zu polymeren Produkten der allgemeinen Formel $(\text{FCN})_x(\text{CF}_2\text{NH})_y$ und Fluorwasserstoff. Der Zerfall im Gaszustand führt stattdessen zu $\text{FC}\equiv\text{N}$ und HF.

Eingegangen am 22. Juli 1977 [Z 800]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{CF}_3\text{CF}_3-\text{N}=\text{SF}_2$: 1512-14-7 /
 CF_3-NCl_2 : 13880-73-4 / $\text{CF}_3-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$: 63689-56-5 /
 CF_3-NH_2 : 61165-75-1 / $\text{CF}_3-\text{N}=\text{C}=\text{O}$: 460-49-1 /
 $\text{HO}-t\text{C}_4\text{H}_9$: 75-65-0 / $\text{CF}_3-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-t\text{C}_4\text{H}_9$: 63689-57-6.

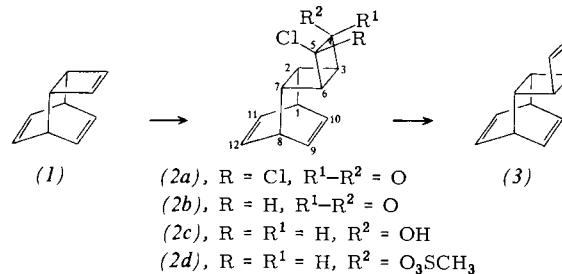
- [1] K. Seppelt, Angew. Chem. 89, 325 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 322 (1977).
[2] R. A. DeMarco, J. M. Shreeve, Chem. Commun. 1971, 788.
[3] W. Lidy, W. Sundermeyer, Chem. Ber. 109, 1491 (1976).
[4] H.-J. Götz, Universität Bochum, persönliche Mitteilung.
[5] K. Seppelt, Inorg. Chem. 12, 2837 (1973).
[6] A. F. Clifford, C. C. Duncan, Inorg. Chem. 5, 692 (1966).

(3—6- η -Tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-3,5,9,11-tetraen)-tricarbonyleisen, ein stabiler Übergangsmetallkomplex des „*o,p*“-Dibenzols“^{**}

Von Wolfram Grimme und Ernst Schneider^[*]

[4+2]-Cycloreversionen unter Austritt von Benzol laufen – begünstigt durch aromatische Resonanz im Übergangszustand – leicht ab und haben synthetische Bedeutung^[1]. Benzol kann dabei sowohl die Rolle des Dien als auch die des Dienophils übernehmen^[2]. Im Diels-Alder-Dimer des Benzols, dem „*o,p*“-Dibenzol[“] (4)^[3a], liegt es in beiden Funktionen vor, und entsprechend sollte für diese Verbindung in erster Näherung die Zerfallsgeschwindigkeit quadratisch zunehmen. Seine geringe Stabilität hat bisher die Darstellung von (4) vereitelt, während das Dimer der [2+2]-Cycloaddition, das „*anti-o,o'*-Dibenzol[“]^[3], bei 0°C isoliert werden konnte.

Da sich für die Freisetzung^[4a] und Isolierung^[4b] labiler Olefine ihre Abspaltung aus Übergangsmetallkomplexen bei tiefer Temperatur bewährt hat, versuchten wir, π -Komplexe von (4) zu synthetisieren. Dazu sollte ein stabiles Valenzisomer des *o,p*“-Dibenzols an ein Metall gebunden und anschließend thermisch umgelagert werden. Hierfür geeignet erschien das Dewar-Isomer (3), das auf bewährtem Wege zugänglich ist:



[*] Dr. W. Grimme, Dr. E. Schneider
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

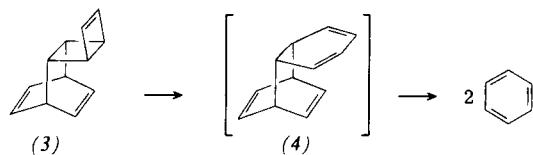
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt, cand. chem. G. Klöter, Dipl.-Chem. W. Lutz, Prof. Dr. W. Sundermeyer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

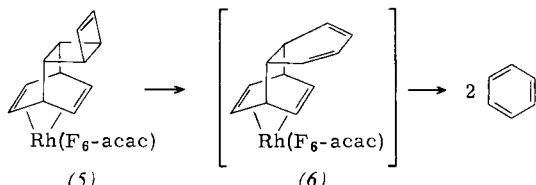
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Cycloaddition von Dichlorketen^[5a] an Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien (1)^[5b] liefert das tetracyclische Keton (2a) [60 %; Fp=102°C; ¹H-NMR (CCl₄): δ=6.57–6.20 (m, H-9, 10, 11, 12), 3.87 (m, H-1, 8), 3.23 (dd, J=5 und 2.5 Hz, tgα=0.4^[6], H-3), 2.70–2.42 (m, tgα=0.13, H-6, 7), 2.15 (ddd, J=6.5 und 4 und 2.5 Hz, tgα=0.26, H-2); IR (KBr): ν_{CO}=1807 cm⁻¹], dessen partielle Entchlorierung mit Tri-n-butylstannan in Cyclohexan das Monochlorketon (2b) [78 %; Fp=89°C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ=6.63–6.23 (m, H-9, 10, 11, 12), 5.03 (dd, J=8 und 2.5 Hz, H-5), 3.83 (m, H-1, 8), 3.03 (m, H-3), 2.60 (m, H-6, 7), 2.12 (m, H-2)]. Bei der Reduktion mit Natriumtetrahydridoborat in 80proz. Dioxan bei 0°C wird das basenempfindliche Chlorcyclobutanol (2c) nicht gereinigt, sondern sofort mit Methansulfonsäurechlorid/Triethylamin in Ether zu (2d) verestert. Die Eliminierungsreaktion mit Natrium in flüssigem NH₃/Ether^[7] führt schließlich zum anti-Tetracyclo[6.2.2.0^{2,7}.0^{3,6}]dodeca-4,9,11-trien (3), das durch Niederdruckchromatographie an Kieselgel mit Pentan gereinigt wird [43 % aus (2b); ¹H-NMR (CCl₄): δ=6.30 (t, J=4.5 Hz, H-9, 10, 11, 12), 6.07 (t, J=1.5 Hz, H-4, 5), 3.47 (m, H-1, 8), 2.62 (m, H-3, 6), 2.18 (m, H-2, 7); IR (in Substanz): ν_{C=C}=1587 cm⁻¹ (s), 1553 (s)].

Beim Erwärmen auf 100°C zerfällt (3) in einer Reaktion 1. Ordnung zu Benzol. Die bei 110.2°C bestimmte Geschwindigkeitskonstante $k=(2.24 \pm 0.04) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ist um wenigstes größer als die für die Isomerisierung von Bicyclo[2.2.0]hex-2-en^[8] und legt nahe, daß die Fragmentierung mit der Öffnung der Bicyclohexen-Einheit eingeleitet wird. Versuche, die Zwischenstufe (4) mit Maleinsäureanhydrid oder Tetracyanethylen bei 110°C abzufangen, blieben ohne Erfolg.



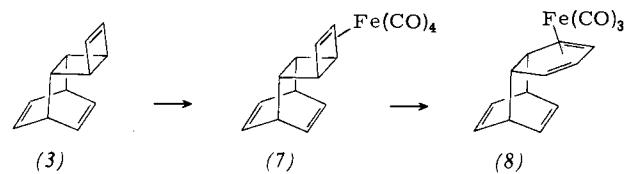
1.5 h Kochen von (3) mit Dicarbonyl(hexafluorpentan-2,4-dionato)rhodium^[9] in n-Hexan und Sublimation (80°C/10⁻³ Torr) ergibt orange Nadeln des Komplexes (5) [83 %; Zp=132°C; ¹H-NMR (C₆D₆): δ=6.17 (s, F₆-acac), 5.99 (m, H-4, 5), 3.42 (m, H-1, 8, 9, 10, 11, 12), 2.55 (m, H-3, 6), 1.45 (m, H-2, 7); MS: m/e=466 (M⁺), 388 (M⁺–C₆H₆), 181 (–F₆-acac), 103 (Rh⁺), 78 (C₆H₆⁺)]. Erhitzen von (5) in entgastem [D₆]-Benzol auf 110°C bewirkt Zersetzung unter Bildung von Benzol. Diese Reaktion verläuft nicht nach 1. Ordnung, sondern ist autokatalysiert; nach 70 min liegt kein Komplex (5) mehr vor. Da Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-7,9-dien(hexafluorpentan-2,4-dionato)rhodium (Fp=117°C) unter denselben Bedingungen bis 190°C stabil ist, scheint auch der Zerfall von (5) durch Öffnung der Bicyclohexen-Einheit zu beginnen, die Stabilisierung des Liganden im zunächst entstehenden o,p'-Dibenzol-Komplex (6) jedoch nicht auszureichen.



Die Umsetzung des Dewar-Dibenzols (3) mit Fe₂(CO)₉ in Hexan bei 50°C führt nicht zum erwarteten η⁴-Tricarbonyleisen-, sondern ausschließlich zum η²-Tetracarbonyleisen-Komplex (7), der sich durch Chromatographie (Aluminiumoxid/Pentan), Umkristallisieren (Pentan, -20°C) und Sublimation (50°C/10⁻³ Torr) reinigen lässt [40 %; Fp=74°C; ¹H-

NMR (C₆D₆): δ=6.35 (t, J=3 Hz, H-11, 12), 6.11 (t, J=4.5 Hz, H-9, 10), 3.42 (s, H-4, 5), 3.37 (m, H-1, 8), 2.12 (s, H-3, 6), 2.05 (m, H-2, 7); MS: m/e=324 (M⁺), 268 (M⁺–2CO), 240 (–CO), 212 (–CO), 134 (–C₆H₆), 78 (C₆H₆⁺), 56 (Fe⁺)].

In Anlehnung an eine Untersuchung von Pettit et al.^[10] über die erleichterte disrotatorische Öffnung von Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octenen in ihren Tetracarbonyleisen-Komplexen erwärmen wir (7) in entgastem Benzol auf 100°C und fanden innerhalb 1 h vollständige Umwandlung: Es entsteht der Tricarbonyleisen-Komplex des o,p'-Dibenzols (8), daneben wird der Ausgangskomplex (7) durch freigesetztes CO teilweise in den Liganden (3) und Fe(CO)₅ gespalten. Durch Umkristallisieren (Pentan, -20°C) und Sublimation (70°C/10⁻² Torr) erhält man reines (8) [45 %; Zp=128°C; ¹H-NMR (C₆D₆): δ=6.30 (t, J=3.5 Hz, H-11, 12), 6.20 (t, J=3.5 Hz, H-9, 10), 4.35 (AA'XX'-Halbspektrum, H-4, 5), 3.03 (m, H-1, 8), 2.70 (AA'XX'-Halbspektrum, H-3, 6), 1.50 (s, H-2, 7); MS: m/e=296 (M⁺), 268 (M⁺–CO), 240 (–CO), 212 (–CO), 134 (–C₆H₆), 78 (C₆H₆⁺), 56 (Fe⁺)]. Die oxidierende Spaltung mit Cer-ammoniumnitrat in Aceton bei Raumtemperatur liefert als einziges organisches Produkt Benzol und beweist so den leichten Zerfall des primär freigesetzten o,p'-Dibenzols.



Die größere Stabilität von (8) im Vergleich mit dem Rhodiumkomplex (6) sowie Norbornadienon-tricarbonyleisen^[11] erklären wir wie folgt: In den letztgenannten Komplexen fixiert das Metall die abgewinkelte Bicyclo[2.2.n]dien-Einheit, die im Übergangszustand des Zerfalls eingeebnet werden muß, wobei sich die Bindung an das Metall löst. In (8) haftet hingegen das Metall im Übergangszustand unverändert am Cyclohexadienring und bewirkt, daß die entstehende Doppelbindung nicht die Resonanzenergie des Benzols freisetzt^[12].

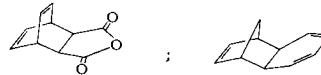
Eingegangen am 27. Juli 1977 [Z 801]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 21604-76-2 / (2a): 63784-75-8 / (2b): 63784-74-7 / (2c): 63784-73-6 / (2d): 63784-72-5 / (3): 63784-71-4 / (5): 63797-21-7 / (7): 63797-20-6 / (8): 63797-19-3 / Dichlorketen: 4591-28-0 / Dicarbonyl(hexafluorpentan-2,4-dionato)rhodium: 18517-12-9 / Fe₂(CO)₉: 15321-51-4 / Fe(CO)₅: 13463-40-6.

[1] Vgl. H. Kwart, K. King, Chem. Rev. 68, 415 (1968).

[2] Z. B. zerfallen die Verbindungen



bereits bei 25°C: a) W. G. Dauben, G. T. Rivers, R. J. Twieg, W. T. Zimmerman, J. Org. Chem. 41, 887 (1976); b) A. R. Rye, D. Wege, Aust. J. Chem. 27, 1943 (1974).

- [3] a) J. A. Berson, R. F. Davis, J. Am. Chem. Soc. 94, 3658 (1972); b) H. Röttele, W. Martin, J. F. M. Oth, G. Schröder, Chem. Ber. 102, 3985 (1969).
- [4] a) G. Emerson, L. Watts, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 87, 131 (1965); b) W. Grimme, K. Seel, Angew. Chem. 85, 514 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 507 (1973); C. R. Graham, G. Scholes, M. Brockhart, J. Am. Chem. Soc. 99, 1180 (1977).
- [5] a) L. Ghosez, R. Montaigne, A. Roussel, H. Vanlierde, P. Mollet, Tetrahedron 27, 615 (1971); b) M. Avram, E. Sliam, C. D. Nenitzescu, Justus Liebigs Ann. Chem. 636, 184 (1960); vgl. auch [2a].
- [6] Zur Signal- und Konfigurationszuordnung wurden die Verschiebungen Δδ durch Tris(1,1,2,3,3-heptafluor-7,7-dimethyloctan-4,6-dionato)eupropium in Abhängigkeit vom Molenbruch [Eu(FOD)₃]/[(2a)] bestimmt. tgα ist das Steigungsmaß dieser Linearbeziehung.

- [7] *vic*-Mesyloxychlorocyclobutane eliminieren unter denselben Bedingungen wie die Dichloranalogen: E. L. Allred, B. R. Beck, K. J. Voorhees, *J. Org. Chem.* 39, 1426 (1974).
- [8] M. J. Goldstein, R. S. Leigh, M. S. Lipton, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5517 (1976).
- [9] F. Bonati, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1964, 5517.
- [10] W. Slegeir, R. Case, J. S. McKennis, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 287 (1974).
- [11] J. M. Landesberg, J. Siezkowski, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1655 (1968).
- [12] Derselbe Effekt stabilisiert das Keton-Tautomer des Phenols in seinem Tricarbonyleisen-Komplex: A. J. Birch, P. E. Cross, J. Lewis, D. A. White, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. A* 1968, 332.

Kristall- und Molekülstruktur von cyclo-Heptaschwefel ($\delta\text{-S}_7$)^[1]

Von Ralf Steudel, Richard Reinhardt und Fritz Schuster^[*]

cyclo-Heptaschwefel ist neben S_8 eine der Hauptkomponenten des flüssigen^[2] und gasförmigen^[3] Schwefels und kann durch Extraktion abgeschreckter Schwefelschmelzen^[2] oder durch Kondensation von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ mit S_2Cl_2 ^[4] dargestellt werden. Eine unvollständige Röntgen-Strukturanalyse (xy-Projektion des Moleküls) wurde mit einem gewellten Siebenring gedeutet^[5], und aus dem Raman-Spektrum wurden Kernabstände von 200–215 pm abgeleitet^[6a]. Die genaue Molekülstruktur ist jedoch nicht bekannt.

Raman-spektroskopisch fanden wir, daß S_7 in mindestens vier Modifikationen kristallisiert, die sich vor allem durch ihre Gitterschwingungen, aber auch im Valenz- und Deformationsschwingungsbereich hinsichtlich der Wellenzahlen und relativen Intensitäten der Linien deutlich voneinander unterscheiden. Von einer dieser Modifikationen, die wir $\delta\text{-S}_7$ nennen und die durch Eindampfen einer CS_2 -Lösung bei -78°C erhalten wurde^[7], haben wir Einkristalle bei -110°C röntgenographisch untersucht. Da es sich um eine Tieftemperaturmodifikation handelt, deren Kristalle bei 25°C rasch zu einem Pulver zerfallen, wurde die Substanz nur unterhalb -50°C gehandhabt.

Aus deJong-Bouman- und Präzessionsaufnahmen ergab sich die monokline Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z=8$, $a=1510.5(5)$, $b=599.8(7)$, $c=1509.6(5)$ pm, $\beta=92.15(5)^\circ$, $d_{\text{ber}}=2.182$ g·cm⁻³ (-110°C). Auf einem automatischen Siemens-Einkristalldiffraktometer wurden mit MoK_{α} -Strahlung 2263 symmetrieeunabhängige Reflexe bis $\theta=25^\circ$ gemessen; 20 Reflexe wurden als unbeobachtet eingestuft ($I \leq 2\sigma$). Das Phasenproblem wurde mit direkten Methoden gelöst und die Struktur mit anisotropen Temperaturfaktoren bis zum R -Wert 7.0 % verfeinert (Absorptionskorrektur, $\mu=20.8$ cm⁻¹).

Von den zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit ist eines in Abbildung 1 wiedergegeben. Obwohl die Moleküle allgemeine Lagen besetzen, ist die Molekülsymmetrie näherungsweise C_s . Die Kernabstände der beiden unabhängigen Moleküle sind innerhalb der einfachen Standardabweichung identisch, bei den Winkeln sind die Unterschiede jedoch wesentlich größer (Tabelle 1). Die Bindungslängen weichen um maximal 3 pm von den schwingungsspektroskopisch vorhergesagten Werten^[6a] ab und bestätigen somit die der Vorhersage zugrundeliegende Theorie der Bindungswechselwirkung in Schwefelketten, die das Alternieren der Kernabstände erklärt^[6].

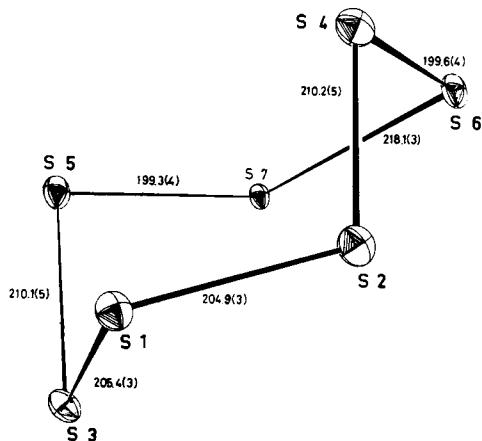


Abb. 1. Molekülgestalt, Atomnumerierung und Kernabstände [pm] von $\delta\text{-S}_7$; Standardabweichungen in Klammern (die Werte gelten für das Molekül I).

Tabelle 1. Valenz- und Torsionswinkel [$^\circ$] in $\delta\text{-S}_7$; Standardabweichungen in Klammern.

Valenzwinkel am numerierten Atom		Torsionswinkel an der Bindung zwischen den numerierten Atomen	
Molekül I	Molekül II	Molekül I	Molekül II
1: 106.3(1)	105.9(1)	1–2: -75.2	-74.4
2: 101.5(1)	102.8(1)	1–3: 75.8	75.4
3: 102.5(1)	102.1(1)	2–4: 107.6	107.2
4: 105.6(1)	105.0(1)	3–5: -107.0	-108.0
5: 105.1(1)	105.4(1)	4–6: -84.3	-85.6
6: 106.9(1)	106.5(1)	5–7: 83.6	82.5
7: 107.5(1)	107.5(1)	6–7: -0.3	2.4

Die Molekülgestalt von $\delta\text{-S}_7$ ähnelt der von S_7I^+ ^[8] und leitet sich formal von der des S_8 ab, aus dem ein Atom entfernt und die entstehenden Kettenenden durch eine ungewöhnlich lange Bindung verknüpft wurden. Der große Kernabstand dieser Bindung ist hauptsächlich auf den kleinen Torsionswinkel $\text{S}4-\text{S}6-\text{S}7-\text{S}5$ von ca. 1° zurückzuführen, der normalerweise einem Maximum des Torsionspotentials entspricht^[6b]. Als Folge der Bindungsschwächung werden jedoch die Nachbarbindungen verstärkt: sie sind die kürzesten im Molekül, was auch bei anderen Schwefelringen (S_8O , S_7I^+ , S_7O) beobachtet wurde. Eine einfache MO-Betrachtung zeigt, daß zwischen den Atomen 4 bis 7 eine Vierzentrenbindung zustande kommt, die die nahezu coplanare Anordnung dieser Atome bewirkt. Diese Geometrie und damit die Symmetrie C_s sind daher auch für das freie (gasförmige) S_7 -Molekül zu erwarten. Der mittlere Abstand der Atome 4 und 5 beträgt 335.5(3) pm.

Infolge der alternierenden Bindungslängen ist der mittlere SS-Abstand mit 206.8 pm nur wenig größer als in S_6 , S_8 und S_{12} (205 pm^[6b]), so daß auch die mittlere Bindungsenergie nur wenig von der der anderen Ringe verschieden sein kann. Der Mittelwert der Valenzwinkel (105.1°) liegt genau in der Mitte zwischen denen von S_6 (102.2°) und S_8 (108.0°). Die kleinsten intermolekularen Abstände entsprechen mit 339.7 pm den Befunden bei anderen Schwefelringen^[9]. Eine besonders effektive Packung der S_7 -Moleküle im Gitter führt zu einer hohen Dichte, die zusammen mit der von S_6 (2.18 g·cm⁻³^[9]) die aller anderen Schwefelformen (1.94 – 2.09 g·cm⁻³) übertrifft.

Eingegangen am 5. Juli 1977 [Z 802a]

[*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. F. Schuster

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität

Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Dipl.-Chem. R. Reinhardt

Institut für Kristallographie der Freien Universität
Takustraße 6, D-1000 Berlin 33

CAS-Registry-Nummern:

8-S₇: 21459-04-1.

[1] 49. Mitteilung über Schwefel-Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 48. Mitteilung: R. Steudel, F. Rose, R. Reinhardt, H. Bradaczek, Z. Naturforsch. B 32, 488 (1977).