

- [7] vic-Mesyloxychlorcyclobutane 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 Tricarbonylisen-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 (δ -S₇)^[1]

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

cyclo-Heptaschwefel ist neben S₈ eine der Hauptkomponenten des flüssigen^[2] und gasförmigen^[3] Schwefels und kann durch Extraktion abgeschreckter Schwefelschmelzen^[2] oder durch Kondensation von (C₅H₅)₂TiS₅ mit S₂Cl₂^[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 S₇ 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 δ -S₇ nennen und die durch Eindampfen einer CS₂-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 P2₁/n mit Z=8, a=1510.5(5), b=599.8(7), c=1509.6(5) pm, β =92.15(5)°, d_{ber} =2.182 g·cm^{–3} (–110°C). Auf einem automatischen Siemens-Einkristalldiffraktometer wurden mit MoK α -Strahlung 2263 symmetrieunabhängige Reflexe bis θ =25° 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, μ =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].

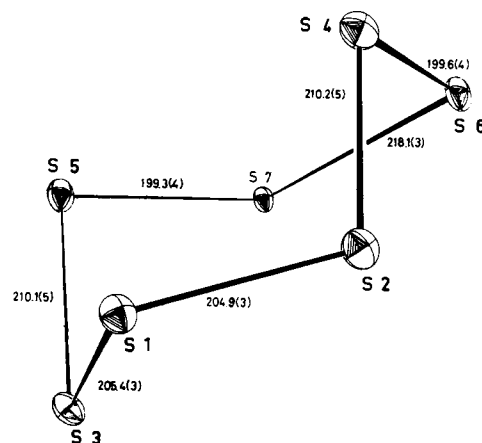


Abb. 1. Molekülgestalt, Atomnumerierung und Kernabstände [pm] von δ -S₇; Standardabweichungen in Klammern (die Werte gelten für das Molekül I).

Tabelle 1. Valenz- und Torsionswinkel [°] in δ -S₇; 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 δ -S₇ ähnelt der von S₇I^{+[8]} und leitet sich formal von der des S₈ 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 S4–S6–S7–S5 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 (S₈O, S₇I⁺, S₇O) 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) S₇-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 S₆, S₈ und S₁₂ (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 S₆ (102.2°) und S₈ (108.0°). Die kleinsten intermolekularen Abstände entsprechen mit 339.7 pm den Befunden bei anderen Schwefelringen^[9]. Eine besonders effektive Packung der S₇-Moleküle im Gitter führt zu einer hohen Dichte, die zusammen mit der von S₆ (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:
 δ -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).

- [2] R. Steudel, H.-J. Mäusle, Angew. Chem. 89, 114 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 112 (1977); und unveröffentlichte Befunde.
 [3] H. Rau, T. R. N. Kutty, J. R. F. Guedes de Carvalho, J. Chem. Thermodyn. 5, 833 (1973); zit. Lit.
 [4] M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf, E. Wilhelm, Angew. Chem. 80, 660 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 632 (1968).
 [5] I. Kawada, E. Hellner, Angew. Chem. 82, 390 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 379 (1970).
 [6] a) R. Steudel, Spectrochim. Acta 31 A, 1065 (1975); b) Angew. Chem. 87, 683 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 655 (1975).
 [7] Diese Modifikation bildet quaderförmige, tetragonal-bipyramidale und sarkophagähnliche Kristalle und unterscheidet sich von α -, β - und γ -S₇ dadurch, daß die intensivste Raman-Linie im Bereich 20–600 cm⁻¹ bei 400 cm⁻¹ erscheint (–100°C, Spektrometer Cary 82, spektrale Spaltbreite 2 cm⁻¹, Krypton-Laser 647,1 nm).
 [8] J. Passmore, P. Taylor, T. Whidden, P. White, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 689.
 [9] J. Donohue: The Structures of the Elements. Wiley, New York 1974.

Bindungswechselwirkung in Schwefelringen: Kristall- und Molekülstruktur von *cyclo*-Heptaschwefeloxid, S₇O^[1]

Von Ralf Steudel, Richard Reinhardt und Torsten Sandow^[*]

S₇O entsteht bei der Oxidation von S₇ mit CF₃CO₃H und bildet orangegelbe, nur bei tiefen Temperaturen beständige Kristalle^[2]. Im Gegensatz zu anderen Schwefelringen (S₆, S₇, S₈, S₈O, S₉, S₁₀, S₁₂) weist S₇O im Raman-Spektrum im Bereich der Valenzschwingungen von SS-Einfachbindungen (410–500 cm⁻¹) keine Linien auf, d. h. alle Bindungen müssen beträchtlich länger oder kürzer als der SS-Einfachbindungsabstand (206 pm^[3a]) sein. Um die Ursache dieser ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse aufzuklären, haben wir eine Röntgen-Strukturanalyse am Einkristall bei –110°C durchgeführt.

Aus deJong-Bouman- und Präzessionsaufnahmen ergab sich die monokline Raumgruppe P2₁/n mit Z=4, a=1296.3(7), b=872.3(9), c=660.1(5) pm, $\beta=88.73(9)^\circ$, $d_{\text{ber}}=2.140 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (–110°C). Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer wurden mit MoK α -Strahlung 4110 unabhängige Reflexe bis $\theta=30^\circ$ gemessen und in üblicher Weise korrigiert; 85 Reflexe wurden als unbeobachtet eingestuft ($I \leq 2\sigma$). Der Strukturvorschlag (direkte Methoden) konnte mit anisotropen Temperaturfaktoren bis zu R=0.068 verfeinert werden. Eine Absorptionskorrektur ($\mu=19.25 \text{ cm}^{-1}$) steht noch aus.

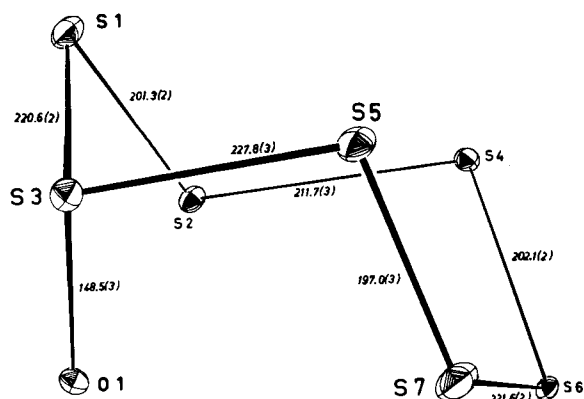


Abb. 1. Konformation, Atomnummerierung und Kernabstände [pm] von S₇O; Standardabweichungen in Klammern.

[*] 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
 Dipl.-Chem. R. Reinhardt
 Institut für Kristallographie der Freien Universität
 Takustraße 6, D-1000 Berlin 33

Tabelle 1. Valenz- und Torsionswinkel [°] in S₇O; Standardabweichungen in Klammern.

Valenzwinkel		Torsionswinkel	
S2—S1—S3	100.21(6)	S3—S1—S2—S4	–79.4
S1—S2—S4	101.76(7)	S2—S1—S3—S5	79.3
S1—S3—S5	98.80(6)	S1—S2—S4—S6	112.0
S2—S4—S6	106.57(7)	S1—S3—S5—S7	–112.3
S3—S5—S7	99.86(8)	S2—S4—S6—S7	–82.1
S4—S6—S7	106.70(8)	S3—S5—S7—S6	87.6
S5—S7—S6	105.45(8)	S4—S6—S7—S5	–6.2
S1—S3—O1	106.74(8)	S2—S1—S3—O1	–25.6
S5—S3—O1	101.45(8)	S7—S5—S3—O1	–3.1

Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül, dessen Kernabstände, Valenz- und Torsionswinkel in Abbildung 1 und Tabelle 1 angegeben sind. Ungewöhnlich kleine intramolekulare Kontaktabstände treten zwischen den Atomen S4...S5 (332.8 pm) und S7...O1 (295.2 pm) auf. Die kleinsten intermolekularen SO- bzw. SS-Abstände sind S5...O1 (288.6 pm) und S5...S7 (325.3 pm).

Die Konformation des S₇O-Moleküls entspricht den Erwartungen aufgrund des Vergleichs mit S₇^[1] und S₇I⁺^[4]. Der mittlere SS-Abstand ist mit 211.7 pm größer als in S₇ (206.8 pm), was auf Bindungsschwächung durch das exocyclische Sauerstoffatom zurückzuführen ist, wie sie zuerst bei S₈O^[5] beobachtet wurde. Die für SS-Bindungen energetisch ungünstigen^[3a] Torsionswinkel S4—S6—S7—S5 von –6° und S7—S5—S3—O1 von –3° rufen die extrem großen Kernabstände der Bindungen S3—S5 und S6—S7 hervor. Die den langen Bindungen benachbarten Bindungen werden durch den Einfluß der Bindungswechselwirkung^[3] verkürzt, wobei deutlich zu erkennen ist, daß sich die kürzeste Bindung neben der längsten befindet, was auch bei S₈O^[5], S₇I⁺^[4], S₇^[1] und S₂₀^[6] beobachtet wurde.

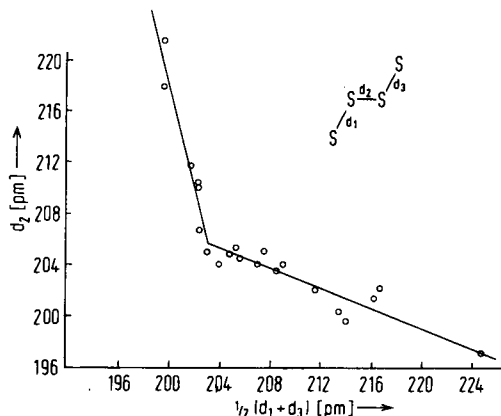


Abb. 2. Abhängigkeit des Kernabstandes d_2 einer SS-Bindung vom arithmetischen Mittel der Kernabstände d_1 und d_3 der benachbarten Bindungen in den Verbindungen S₇, S₇O, S₈, S₈O, S₁₂, S₂₀ und S₈O₈²⁻ ($n=4-6$). Für große Werte von $0.5(d_1 + d_3)$ konvergiert d_2 bei 189 pm, dem Kernabstand von S₂.

In Abbildung 2 ist gezeigt, daß bei neutralen Schwefelringen^[7] ein Zusammenhang zwischen dem Kernabstand d_2 einer Bindung zwischen zwei zweibindigen Schwefelatomen und dem arithmetischen Mittel der Kernabstände d_1 und d_3 der beiden benachbarten Bindungen besteht. Die Ringe mit gleichlangen Bindungen (S₆, S₈, S₁₂) liegen in der Nähe des Knickpunktes der Kurve. Extrapoliert man d_2 auf den van-der-Waals-Abstand von 340 pm^[3a], d. h. für den Fall einer homolytischen Spaltung einer Bindung im Ring S_n, so zeigt sich, daß die Kernabstände d_1 und d_3 der terminalen Bindungen des entstehenden Diradikals $\cdot S_n$ etwa 196 pm betragen müssen, d. h. Mehrfachbindungen entsprechen. Der dadurch bedingte Gewinn an Bindungsenergie erleichtert die Homolyse und führt dazu, daß nichtionische Verbindungen mit kumulierten