

- [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].

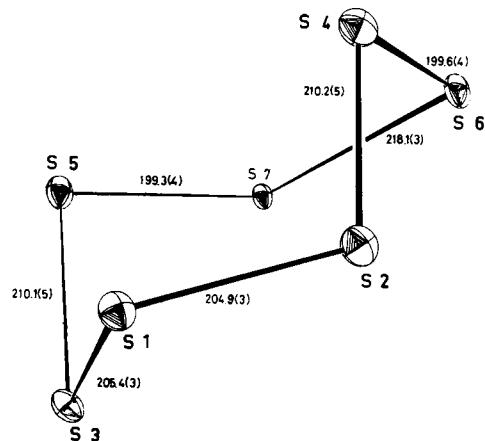


Abb. 1. Molekülgestalt, Atomnumerierung und Kernabstände [pm] von $\delta\text{-S}_7$; Standardabweichungen in Klammern (die Werte gelten für das Molekül I).

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).

- [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-bipyramidalen 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 de Jong-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_{ber}=2.140 g·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.

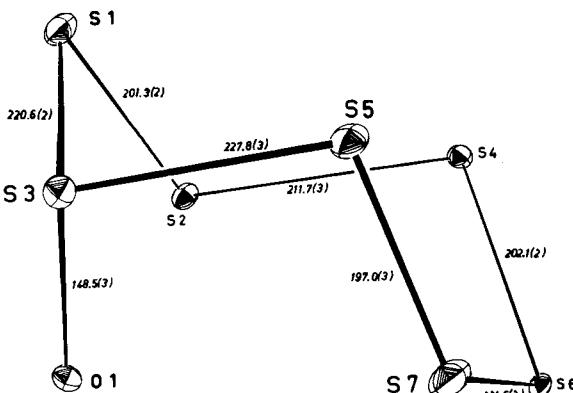


Abb. 1. Konformation, Atomnumerierung und Kernabstände [pm] von S₇O; Standardabweichungen in Klammern.

[*] 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 [$^{\circ}$] 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.

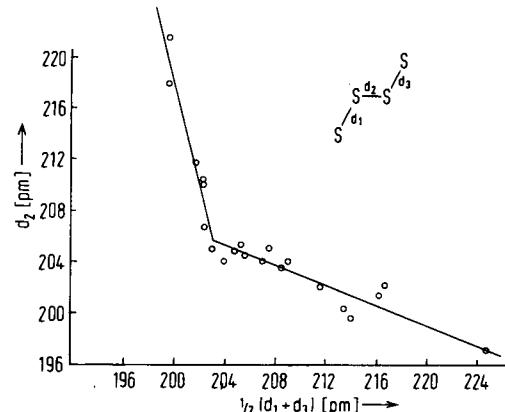


Abb. 2. Abhängigkeit des Kernabstandes d₂ einer SS-Bindung vom arithmetischen Mittel der Kernabstände d₁ und d₃ der benachbarten Bindungen in den Verbindungen S₇, S₇O, S₈, S₈O, S₁₂, S₂₀ und S_nO_g⁻ (n=4–6). Für große Werte von 0.5 (d₁+d₃) konvergiert d₂ bei 189 pm, dem Kernabstand von S₂₀.

In Abbildung 2 ist gezeigt, daß bei neutralen Schwefelringen^[7] ein Zusammenhang zwischen dem Kernabstand d₂ einer Bindung zwischen zwei zweibindigen Schwefelatomen und dem arithmetischen Mittel der Kernabstände d₁ und d₃ der beiden benachbarten Bindungen besteht. Die Ringe mit gleichlangen Bindungen (S₆, S₈, S₁₂) liegen in der Nähe des Knickpunktes der Kurve. Extrapoliert man d₂ 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 d₁ und d₃ der terminalen Bindungen des entstehenden Diradikals •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