

Struktur durch $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, UV-, IR- und Massenspektren sowie Elementaranalyse bestätigt wird^[5]. Anders als bei den verwandten Photoreaktionen von Fulgiden^[6] lässt sich bis herab zu -80°C kein Absorptionsspektrum eines farbigen Zwischenprodukts etwa der Struktur (3) registrieren, und für entsprechende Formulierungsvorschläge bei Isomerisierungen von überbehinderten Indanderivaten^[7] gibt es noch keine experimentellen Hinweise. Der Nachweis (oder Ausschluß) eines Zwischenprodukts ist daher dringend erforderlich:

Die Verbindung (1) fluoresziert nicht bei 25°C und -80°C , aber sehr intensiv bei -190°C und -196°C [Ether/Ethanol = 1:2; $\lambda_{\text{max}}^{\text{korr}} = 460$ (Sch), 482, 494 (Sch), 512 (Sch), 527 nm (Sch)]. Davon grundlegend verschieden ist die Temperaturabhängigkeit der photochemischen Bildung von (2), die bei -80°C (365 nm) 7 mal langsamer als bei 25°C und bei -190°C gar nicht mehr abläuft [auch hier kein farbiges Produkt, sondern jetzt Stabilität von (1)]. Offenbar ist die Bildung eines Zwischenprodukts [vermutlich (3)] aus elektronisch angeregtem (1) bis herab zu -80°C unbehindert und bei -190°C wegen einer geringfügigen energetischen Barriere nicht mehr möglich. Das a/b-Verhältnis [hier Verhältnis der Bildungen von (1) und (2) aus (3)] ist prinzipiell temperaturabhängig, da ihm konkurrierende thermisch aktivierte Prozesse zugrundeliegen.

Die beobachtete kinetische Wirkung ist unabhängig davon, ob sich das Zwischenprodukt unter den Bestrahlungsbedingungen bis zur UV-Nachweisgrenze anreichert oder nicht (I_0 ca. $4 \cdot 10^{-8} \text{ E/s}$). Als weitere Folge des Zwischenproduktmechanismus muß ein Lösungsmitteleinfluß auf das a/b-Verhältnis, d. h. auf die photochemische Quantenausbeute (Cyclohexan: 0.0049, Ethylbromid: 0.0039, Benzol: 0.0038, Dichlormethan: 0.0027, Methanol: 0.0026, Acetonitril: 0.0026) erwartet werden. Die wegen verschwindender Stationärkonzentration von (3) sehr zuverlässig messbaren (N_2 oder O_2 , 25°C , $\lambda = 365 \text{ nm}$)^[1a] Werte (in den transparenten Lösungsmitteln drei isosbestische Punkte zwischen 220 und 300 nm) bestätigen diese Forderung und zugleich den Singulettmechanismus.

Das Nachweisverfahren für kurzlebige Photozwischenprodukte sollte auch auf Reaktionen anwendbar sein, die erst unterhalb 77K eingefroren werden, und anstelle der Fluoreszenz dürften noch andere Desaktivierungsprozesse nutzbar sein.

3,3,8-Triphenyl-1,2,2a,3-tetrahydrocyclobutab[b]naphthalin (2):

1.0 g 1,2-Bis(diphenylmethylene)cyclobutan (1) werden in 300 ml Benzol gelöst und bei $20\text{--}25^\circ\text{C}$ mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanau, Q-81) durch ein Glasfilter (Wettheimer UVW-55) oder eine 0.5 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (1 cm) belichtet, während ein N_2 -Strom für Durchmischung sorgt. Nach ca. 16 h ist das UV-Spektrum von (1) ($\lambda_{\text{max}} = 357 \text{ nm}$) bis auf einen minimalen Rest verschwunden. Man dampft

ein und bringt den Rückstand mit 50 ml siedendem Methanol zur Kristallisation: 950 mg (2), $\text{Fp} = 180\text{--}181^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 12. September,
in veränderter Form am 8. November 1977 [Z 866]

- [1] a) G. Kaupp, Angew. Chem. 83, 361 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 340 (1971); Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 844; b) W. Demtröder, Top. Curr. Chem. 17, 1 (1973); S. Kimel, S. Speiser, Chem. Rev. 77, 437 (1977); c) J. K. S. Wan, Adv. Photochem. 9, 1 (1974); d) H. D. Roth, Mol. Photochem. 5, 91 (1973); B. Blank, A. Henne, G. P. Laroff, H. Fischer, Pure Appl. Chem. 41, 475 (1975).
- [2] Beispiele: G. Kaupp, Angew. Chem. 88, 482 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 442 (1976); die dort beschriebenen Reaktionen sind Einquantenprozesse, da eine lineare (nicht quadratische) Intensitätsabhängigkeit besteht.
- [3] E. V. Dehmlow, Tetrahedron Lett. 1969, 4283; dort weitere Hinweise.
- [4] G. Kaupp, Angew. Chem. sowie Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck.
- [5] (2) ist starr und hat im mittleren Ring eine sterisch belastete Bindung in β -Stellung zur Doppelbindung. Photolyse (253.7 nm) bei 83K führt zu einer weinrot, sehr lichtempfindlichen (546 nm) Verbindung (breite Absorptionsbande mit $\lambda_{\text{max}} = 524 \text{ nm}$), die das Auftauen auf -90°C nicht überlebt und als 5-(1-Cyclobutenyl)phenylmethylen-6-diphenylmethylen-1,3-cyclohexadien angesehen werden muß. Vgl. hierzu U. Widmer, H. Heimgartner, H. Schmid, Helv. Chim. Acta 58, 2210 (1975).
- [6] A. Santiago, R. S. Becker, J. Am. Chem. Soc. 90, 3654 (1968); R. J. Hart, H. G. Heller, K. Salisbury, Chem. Commun. 1968, 1627.
- [7] H. G. Heller, K. Salisbury, J. Chem. Soc. C 1970, 873.

Darstellung von cyclo-Heptaschwefel, S_7 , aus S_8 ^[1]

Von Ralf Steudel und Hans-Joachim Mäusle^[*]

cyclo-Octaschwefel wird beim Schmelzen in ein Gemisch von S_8 , S_7 , S_6 und S_4 (polymerer, in CS_2 unlöslicher Schwefel) umgewandelt^[2]; die S_7 -Konzentration beträgt beim Gleichgewichtsschmelzpunkt (115.2°C) ca. 4 Gew.-% und bei der Polymerisationstemperatur (159°C) ca. 8%^[3]. Die Bildung von S_7 und S_6 verläuft wahrscheinlich über S_4 , das aus S_8 durch homolytische Ringöffnung und Copolymerisation der Ketten mit cyclo- S_8 entsteht^[4] und von dem sich umgekehrt kleine cyclische Moleküle abspalten können. Wir haben jetzt gefunden, daß S_7 aus abgeschreckten Schwefelschmelzen durch fraktionierende Extraktion und Kristallisation mit geringem Zeitaufwand in reiner Form isoliert werden kann, wobei von der Neigung des S_7 zur Übersättigung in CS_2 Gebrauch gemacht wird. Durch Impfen mit S_7 oder Zugabe von Glasscherben lässt sich die Übersättigung aufheben. Das so erhaltene S_7 zeigt Raman-spektroskopisch keine Verunreinigung durch S_8 oder S_6 und ist mit dem Kondensationsprodukt aus $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ und S_2Cl_2 ^[5] identisch. Die Ausbeute beträgt ca. 10 % des bei 159°C im flüssigen Schwefel im Gleichgewicht vorhandenen S_7 ; der größte Teil des unverbrauchten Schwefels kann erneut für die S_7 -Darstellung verwendet werden. An die Reinheit des Schwefels sowie der Lösungsmittel müssen keine hohen Anforderungen gestellt werden.

Bei einer Weltjahresproduktion von ca. $30 \cdot 10^6 \text{ t}$ flüssigen Schwefels, die ca. $2 \cdot 10^6 \text{ t}$ S_7 im Gleichgewicht enthalten, sollten diese Ergebnisse Anlaß zur genaueren Untersuchung der chemischen Eigenschaften von cyclo-Heptaschwefel sein.

Arbeitsvorschrift

100 g sublimierter Schwefel (DAB 6) werden in einem 250 ml-Rundkolben 30 min auf 200°C erhitzt und dann langsam auf 159°C abgekühlt. Sobald die Schmelze wieder dünnflüssig geworden ist, lässt man sie in möglichst dünnem Strahl in flüssigen Stickstoff fließen, gießt den Stickstoff von dem hellgel-

[*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. H.-J. Mäusle

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

ben Pulver ab und extrahiert es bei Raumtemperatur unter Röhren 1 h mit 70 ml CS₂ (gereinigt). Die intensiv gelbe Lösung wird filtriert und 20 h bei -78°C aufbewahrt, wobei S₈ auskristallisiert. Anschließend wird dekantiert, was möglichst rasch geschehen muß, damit nicht ein Teil des S₈ durch Erwärmung wieder in Lösung geht. Die Lösung wird in einem 100 ml-Rundkolben bei -78°C unter Zugabe kleiner Glasscherben (3 Spatel voll) gerührt, bis feinkristalliner Schwefel ausgefallen ist (ca. 2 h). Mit einer kleinen Tauchfritte (D3 oder D4) saugt man den Niederschlag nach dem Absetzen (1 h) möglichst trocken, extrahiert ihn bei 25°C rasch dreimal mit je 10 ml Toluol (p.a.) und dekantiert die Lösung jeweils vom orange-roten Rückstand. Beim Abkühlen der vereinigten Extrakte fällt feinkristallines S₇ aus. Die Mutterlauge wird dekantiert oder wie oben abgesaugt; das Produkt wird in 5 ml CS₂ gelöst, erneut bei -78°C auskristallisiert und durch schnelles Absaugen über eine Glasfritte isoliert. Je nach Schmelzpunkt wird noch ein- oder zweimal aus CS₂ umkristallisiert. Ausbeute: 0.6–0.8 g nadel- oder lanzettförmige, intensiv gelbe Kristalle (Fp=38–39°C); Löslichkeit bei -78°C: 1.7 g/100 g CS₂.

Eingegangen am 17. November 1977 [Z 876a]

CAS-Registry-Nummern:
S₈: 10544-50-0 / S₇: 21459-04-1.

- [1] 53. Mitteilung über Schwefel-Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 52. Mitteilung: R. Steudel, F. Rose, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- [2] R. Steudel, H.-J. Müsle, Angew. Chem. 89, 114 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 112 (1977).
- [3] R. Steudel, H.-J. Müsle, unveröffentlicht.
- [4] R. E. Harris, J. Phys. Chem. 74, 3102 (1970); zit. Lit.
- [5] M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf, E. Wilhelm, Angew. Chem. 80, 660 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 632 (1968).

Röntgen-Strukturanalyse von cyclo-Decaschwefel, S₁₀^[1]

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

cyclo-Decaschwefel ist in Form thermisch instabiler, lichtempfindlicher, gelber Kristalle als Produkt der Reaktion von (C₅H₅)₂TiS₅ mit SO₂Cl₂ erhältlich und wurde durch Molekulargewichtsbestimmung^[2], Massenspektrum^[3] und Schwingungsspektren^[4] charakterisiert. Auch kontrollierte Zersetzung von cyclo-Polyschwefeloxiden wie S₆O₂ und S₇O führt zu reinem, kristallinem S₁₀^[5]; zur Aufklärung des Bildungsmechanismus haben wir einen Einkristall röntgenographisch untersucht.

Aus deJong-Bouman- und Präzessionsaufnahmen bei ca. -110°C ergab sich für Standardaufstellung die monokline Raumgruppe C2/c mit einem ungewöhnlich kleinen Winkel von 37°, während nach Transformation in I2/n der Winkel 110° betrug. Verfeinerung von 24 Beugungswinkeln nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate lieferte die Zellkonstanten in I2/n: a=824.0(4), b=1027.5(9), c=1277.6(9) pm, β=110.59(2)°, Z=4, d_{ber}=2.103 g·cm⁻³ (-110°C). Mit Mo-Kα-Strahlung wurden auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer 961 symmetrieeinabhängige Reflexe bis θ=25° gemessen und in üblicher Weise korrigiert; 19 Reflexe wurden als unbeobachtet eingestuft ($I \leq 2\sigma$). Ein sinnvoller Strukturvorschlag war mit direkten Methoden nicht erreichbar, und die Interpretation einer Patterson-Synthese erschien wenig erfolg-

[*] 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

versprechend. Aufgrund spektroskopischer Messungen und Symmetriebetrachtungen^[4] ließ sich die mögliche Anordnung der Atome jedoch so weit einschränken, daß das Phasenproblem mit Trial-and-Error-Methoden gelöst und die Struktur mit anisotropen Temperaturfaktoren bis R=0.039 verfeinert werden konnte. Eine Absorptionskorrektur ($\mu=20.07 \text{ cm}^{-1}$) steht noch aus.

Die vier S₁₀-Moleküle in der Elementarzelle besetzen Lagen der Symmetrie C₂, haben aber in guter Näherung die sehr seltene Punktgruppensymmetrie D₂ (drei orthogonale zweizählige Drehachsen als einzige Symmetrieelemente). Sechs Atome liegen in einer Ebene (maximaler Abstand von der Ausgleichsebene: 1.5 pm), und je zwei Atome befinden sich 123–124 pm über bzw. unter dieser Ebene (Abb. 1). Diese Konformation, die bisher in der Schwefelchemie nicht beobachtet wurde, entspricht nicht der vorhergesagten D_{5d}-Symmetrie^[6]. Mittlerer Kernabstand (205.6 pm) und mittlerer Valenzwinkel (106.2°) entsprechen etwa den Werten von S₁₂ (205.3 pm, 106.6°^[7]); formal kann S₁₀ aus zwei identischen S₅-Einheiten zusammengesetzt werden, die sich aus dem S₁₂-Molekül herausschneiden lassen (linke und rechte Molekühlhälfte in Abb. 1).

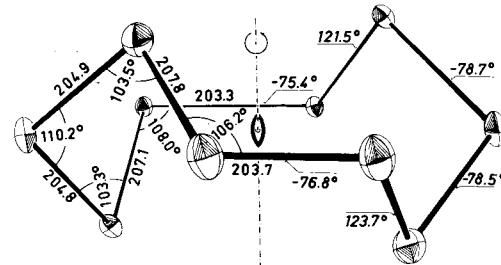


Abb. 1. Molekülgestalt, Kernabstände [pm], Valenz- und Torsionswinkel von S₁₀. Die maximale Standardabweichung der Abstände beträgt 0.4 pm, die der Winkel 0.2°. Eingezeichnet ist die kristallographische zweizählige Achse. Der durch die Perspektive verkürzte Abstand zwischen den horizontalen Bindungen beträgt 541 pm.

Obwohl keine ungewöhnlich langen oder kurzen Bindungen vorkommen, erkennt man ein Alternieren der Kernabstände symmetrisch zu einer der C₂-Achsen. Dies kann auf das analoge Alternieren der Torsionswinkel zurückgeführt werden, die die Werte 123±2 oder -77±2° besitzen, wobei der größere Wert mit einer deutlichen Schwächung der SS-Bindungen einhergeht, die wegen der starken Bindungswechselwirkung eine geringe Verkürzung der Nachbarbindungen zur Folge hat^[7]. Die gegenüber S₈ und S₁₂ geringere thermische Stabilität von S₁₀ kann so auf die vier großen Torsionswinkel von ca. 123° zurückgeführt werden, die die bisher bei Schwefelringen beobachteten Werte um mehr als 20° übertreffen. Daher führt eine verstärkte Elektronenpaarabstoßung benachbarter Atome und somit eine Abnahme der Bindungsenergie^[7]. Der kleinste intermolekulare Kernabstand beträgt 323 pm.

Damit sind jetzt die Strukturen der Schwefelhomocyclen S_n mit n=6, 7, 8, 10, 12, 18 und 20 bekannt.

Eingegangen am 17. November 1977 [Z 876b]

CAS-Registry-Nummern:
S₁₀: 12597-15-8.

- [1] 54. Mitteilung über Schwefel-Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 53. Mitteilung: R. Steudel, H.-J. Müsle, Angew. Chem. 90, 54 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 1 (1978).
- [2] M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf, E. Wilhelm, Angew. Chem. 80, 660 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 632 (1968).
- [3] U.-I. Záhorszky, Angew. Chem. 80, 661 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 633 (1968).
- [4] R. Steudel, F. Schuster, unveröffentlicht; F. Schuster, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin 1976.
- [5] R. Steudel, J. Steidel, T. Sandow, unveröffentlicht.