

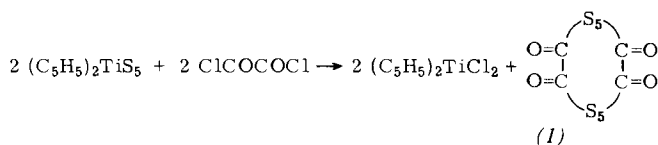
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Synthese und Kristallstrukturanalyse von Decathiacyclotetradecan-6,7,13,14-tetraon, $S_{10}(CO)_4$ [***]

Von Herbert W. Roesky, Hamid Zamankhan, Jan Willem Bats und Hartmut Fuess[**]

Professor Rolf Sammet zum 60. Geburtstag gewidmet

Bisher kennt man die Strukturen der Schwefelhomocyclen S_6 , S_7 , S_8 , S_{10} , S_{12} , S_{18} und S_{20} [1], die zum Teil nur bei tiefen Temperaturen längere Zeit beständig sind. Durch Einbau von Heteroatomen in die Ringgerüste sollten sich diese stabilisieren lassen – hierfür gibt es zahlreiche Beispiele in der Schwefel-Stickstoff-Chemie[2] – und neuartige Systeme zugänglich werden. So erhielten wir durch Kondensation von $(C_5H_5)_2TiS_5$ [3] mit Oxalylchlorid in Carbondisulfid erstmalig einen vierzehngliedrigen Ring, die Titelverbindung (1).



Präzessionsaufnahmen ergaben für Kristalle von (1) monokline Symmetrie, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z=4$, $a=781.2(2)$, $b=727.3(2)$, $c=1257.0(7)$ pm, $\beta=91.33(4)^\circ$, $V=714.0 \cdot 10^6$ pm³. Mit einem automatischen Syntex-P2₁-Diffraktometer (MoK_α -Strahlung) wurden 2194 Reflexe (942 nicht äquivalente) gemessen. Drei Standardreflexe, nach jeweils 50 Reflexen

gemessen, zeigten erhebliche Strahlenschäden und dadurch verursachte Intensitätsverluste zwischen 30 und 60%. Nach entsprechender Korrektur der Daten ($\mu=1.48$ mm⁻¹) und Lösung der Struktur mit dem Programm Multan (Positionen von C und O durch Fourier-Synthesen) führte die Verfeinerung zu $R(F)=0.104$ und $R_w(F)=0.065$.

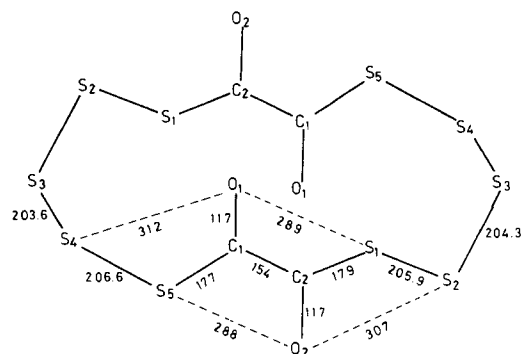


Abb. 1. Molekülgestalt und Atomabstände [pm] von $S_{10}(CO)_4$ im Kristall (Standardabweichungen S-S: 0.5, S-C: 1.0, C-O: 1.0, C-C: 2 pm).

Die Konformation des heterocyclischen Tetraons (1) entspricht den Erwartungen. Der Mittelwert der SS-Abstände ist mit 205.1 pm vergleichbar dem der Abstände in S_{12} (205.3 pm)[4a]. Die den langen SS-Bindungen benachbarten SS-Bindungen sind wie in S_7O [4b] durch Bindungswechselwirkung verkürzt (die kürzeste befindet sich neben der längsten SS-Bindung und diese wiederum neben der kürzesten SC-Bindung, vgl. Abb. 1). Der Torsionswinkel der Ebenen $S1-C2-O2-C1$ und $S5-C1-O1-C2$ beträgt 15° . Die Verbindung ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, im Massenspektrum werden nur Bruchstücke von (1) registriert. Aufgrund unserer Befunde nehmen wir an, daß bei der Bildungsreaktion von (1) das gut lösliche $S_5(CO)_2$ als „monomere“ Zwischenstufe auftritt.

Arbeitsvorschrift

Zu 4 g (11.8 mmol) Cp_2TiS_5 [3], unter N_2 -Schutz in 250 ml CS_2 suspendiert, gibt man bei Raumtemperatur 1.5 g (11.8 mmol) Oxalylchlorid. Nach ca. 5 h Erhitzen unter Rückfluß ändert sich die Farbe der Lösung von tiefviolett nach gelb, und rotes Cp_2TiCl_2 fällt aus. Nach Filtration, Einengen und Wiederholung dieser Trennoperationen kristallisiert beim Kühlen auf $-20^\circ C$ das gelbe Produkt (1), Zers. $110^\circ C$; Ausb. 1.2 g (48%).

Eingegangen am 27. April,
ergänzt am 14. Mai 1979 [Z 295 a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

CAS-Registry-Nummern:

(1): 71582-55-3 / Cp_2TiS_5 : 12116-82-4 / Oxalylchlorid: 79-37-8.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. H. Zamankhan
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. H. Fuess, Dr. J. W. Bats
Institut für Kristallographie der Universität
Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt am Main 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt.

[1] R. Reinhardt, R. Steudel, F. Schuster, Angew. Chem. 90, 55 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 57 (1978); M. Schmidt, E. Wilhelm, T. Debaerdemaeker, E. Hellner, A. Kutoglu, Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 153 (1974).

[2] H. W. Roesky, Angew. Chem. 91, 112 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 91 (1979).

[3] M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf, E. Wilhelm, Angew. Chem. 80, 660 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 632 (1968).

[4] a) R. Steudel, Angew. Chem. 87, 683 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 655 (1975); b) R. Steudel, R. Reinhardt, T. Sandow, ibid. 89, 757 (1977) bzw. 16, 716 (1977).