

$f(\text{SiS})$ :	$4.86 \pm 0.06 [10^2 \text{ N m}^{-1}]$
$f(\text{SiO})$ :	$9.0 \pm 0.1 [10^2 \text{ N m}^{-1}]$
$f(\text{SiS}/\text{SiO})$ :	$0.2 \pm 0.1 [10^2 \text{ N m}^{-1}]$

Tabelle 1. IR-Absorption von Ar-matrixisoliertem OSiS ( $\text{cm}^{-1}$ ).

	$\nu(\text{SiO})$	$\nu(\text{SiS})$	$2\nu(\text{SiS})$
$^{16}\text{OSiS}$	1265.4	643.0	1290.2
$^{18}\text{OSiS}$	1232.9	632.7	—

Die Werte für  $f(\text{SiO}/\text{SiS})$  und  $f(\text{SiO})$  bestätigen die früher diskutierten Kraftkonstanten von molekularem  $\text{SiO}_2$ <sup>[1]</sup>. Da für Si—S-Einfachbindungen in anderen Verbindungen Kraftkonstanten von etwa  $2.28 \cdot 10^2 \text{ N m}^{-1}$  berechnet wurden<sup>[8a]</sup>, was auch der Voraussage nach der Siebert-Regel<sup>[8b]</sup> entspricht ( $2.22 \cdot 10^2 \text{ N m}^{-1}$ ), resultiert für den Bindungsgrad der SiS-Bindung im OSiS ein Wert von 1.9, nahezu gleich dem für die CS-Bindung in COS (1.93)<sup>[9]</sup>.

Ein Vergleich aller Bindungsgrade [CO (2.4), CS (1.93); SiO (2.01), SiS (1.9)] in den Molekülen COS und OSiS zeigt, daß von den vier betrachteten Bindungen die CO-Bindung eine Sonderstellung einnimmt, da hier eine erhebliche Bindungsverstärkung gegenüber einer Zweifachbindung vorliegt. Bei den Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen der 3. Periode (SiS) oder der 2. und 3. Periode (CS, SiO) wird hingegen infolge ungünstiger Orbitalüberlappung ein Bindungsgrad von 2 nicht wesentlich überschritten.

Eingegangen am 27. September 1979 [Z 438]

- [1] H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 90, 638 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 616 (1978); *Z. Anorg. Allg. Chem.* 460, 37 (1980).  
 [2] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand, New York 1950.  
 [3] SiS entsteht in einer Knudsen-Zelle beim Überleiten eines  $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ -Gemisches über elementares Si bei ca. 1500 K.  
 [4] Nach einer Normalkoordinatenanalyse mit plausibel abgeschätzten Kraftkonstanten sind die Valenzschwingungen von OSiS in den Bereichen  $\nu(\text{SiO})$ : 1300–1200  $\text{cm}^{-1}$  und  $\nu(\text{SiS})$ : 700–600  $\text{cm}^{-1}$  zu erwarten.  
 [5] Eine dritte Absorption bei 1226  $\text{cm}^{-1}$  stammt von SiO, das nach Auswertung unserer Versuche mit  $^{18}\text{O}$ -Atomen in einer Matrixreaktion  $\text{SiS} + \text{O} \rightarrow \text{SiO} + \text{S}$  entstanden sein könnte.  
 [6] Obwohl beim Versuch mit angereichertem  $^{18}\text{O}_2$  mehr  $^{16}\text{O}$ - als  $^{18}\text{O}$ -Atome auf die Matrix gelangt sind ( $I_{\text{Si}^{16}\text{O}}/I_{\text{Si}^{18}\text{O}} = 1.4$ ), ist die Intensität der  $\nu(\text{SiO})$ -Bande ( $^{18}\text{OSiS}$ ) stärker als die der  $\nu(\text{SiO})$ -Bande ( $^{16}\text{OSiS}$ ).  
 [7] Auch zeigt eine Berechnung der Fermi-Verschiebung aus der Lage von  $\nu(\text{SiS})$  und der beobachteten Frequenz der Oberschwingung, daß  $2\nu(\text{SiS})$  von  $^{18}\text{OSiS}$  durch die Grundschiwingung  $\nu(\text{SiO})$  von  $^{16}\text{OSiS}$  verdeckt werden muß.  
 [8] a) J. Goubeau, W. D. Hiersemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 290, 292 (1957); b) H. Siebert, *ibid.* 273, 170 (1953).  
 [9] W. H. Jones, W. J. Orville-Thomas, *U. Optik*, *J. Chem. Soc.* 1959, 1625; P. H. Verdier, E. B. Wilson, Jr., *J. Chem. Phys.* 30, 1372 (1959).

## Dimerisierung von $\text{S}_6\text{O}$ zu $\text{S}_{12}\text{O}_2$ : Kristallstrukturanalyse von $\text{S}_{12}\text{O}_2 \cdot 2\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{CS}_2$ <sup>[1]</sup>

Von Ralf Steudel, Jürgen Steidel und Joachim Pickardt<sup>[\*]</sup>

*cyclo*-Hexaschwefelmonoxid entsteht bei der Oxidation von  $\text{S}_6$  mit Trifluorperessigsäure<sup>[2]</sup>, konnte bisher jedoch nicht in ausreichend großen Kristallen erhalten werden, um die Molekülstruktur im einzelnen zu bestimmen<sup>[2]</sup>. Beim

[\*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. J. Steidel, Priv.-Doz. Dr. J. Pickardt  
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Sekr. C 2,  
 Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Versuch, in Analogie zu Sulfoxid-Metallkomplexen<sup>[3]</sup> ein besser kristallisierendes Addukt des  $\text{S}_6\text{O}$  mit  $\text{SbCl}_5$  herzustellen, bildeten sich in  $\text{CS}_2$  bei  $-50^\circ\text{C}$  orangefarbene Kristalle von  $\text{S}_{12}\text{O}_2 \cdot 2\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{CS}_2$  (1), deren Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> erstmals über die Struktur eines *cyclo*-Polyschwefeldioxids informiert.

Die zunächst klaren Kristalle von (1) trüben sich an der Luft infolge Verwitterung unter  $\text{CS}_2$ -Abgabe innerhalb von 1 min, und schließlich liegt eine gelbe Schmiere vor. In  $\text{CS}_2$  ist bei Raumtemperatur eine teilweise Zersetzung schon nach 10 min nachweisbar, wobei  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}_8$  und  $\text{SbCl}_3$  entstehen ( $\text{SO}_2$  eventuell durch Hydrolyse von  $\text{SOCl}_2$ ).

Die asymmetrische SO-Valenzschwingung des  $\text{S}_{12}\text{O}_2$ -Liganden wurde im IR-Spektrum ( $\text{CS}_2$ -Lösung) bei 940  $\text{cm}^{-1}$  gefunden, die im Raman-Spektrum zu erwartende symmetrische SO-Schwingung konnte noch nicht beobachtet werden.

Die Moleküle  $\text{S}_{12}\text{O}_2 \cdot 2\text{SbCl}_5$  besetzen Gitterplätze der Symmetrie  $C_i$ . Die Konformation ihres  $\text{S}_{12}$ -Ringes unterscheidet sich drastisch von der des *cyclo*-Dodecaschwefels  $\text{S}_{12}$  (Symmetrie  $D_{3d}$ )<sup>[5]</sup> und fällt durch stark variierende SS-Kernabstände sowie insbesondere durch zwei SSSS-Torsionswinkel von  $168^\circ$  auf, die die bisher von Schwefelhomocyclen bekannten Werte um  $45^\circ$  übersteigen. Die wichtigsten molekularen Parameter sind in Abbildung 1 angegeben. Die O-Atome befinden sich in axialen Positionen bezüglich einer mittleren Ebene durch den  $\text{S}_{12}$ -Ring. Die  $\text{SbCl}_5$ -Gruppen besitzen zusammen mit den brückenbildenden O-Atomen annähernd oktaedrische Geometrie. Zu den in Abbildung 1 nicht eingezeichneten  $\text{CS}_2$ -Molekülen bestehen nur van-der-Waals-Wechselwirkungen.

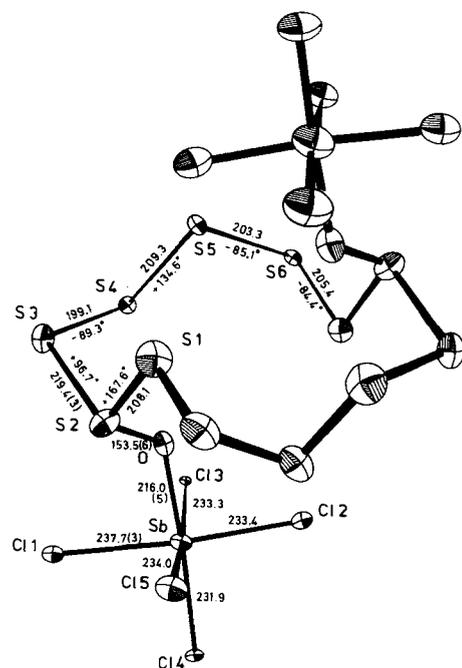
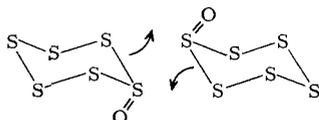


Abb. 1. Kernabstände [pm] und Torsionswinkel  $[\circ]$  von  $\text{S}_{12}\text{O}_2 \cdot 2\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{CS}_2$  (1). Die Torsionswinkel zum O-Atom betragen  $\text{S6}'\text{S1S2O}$ :  $87.4^\circ$  und  $\text{S4S3S2O}$ :  $9.6^\circ$  ( $\text{S6}'$  wird durch Spiegelung von  $\text{S6}$  am Inversionszentrum erhalten).

Valenzwinkel $[\circ]$							
S2	S1	S6	100.3(1)	S4	S5	S6	101.6(1)
S1	S2	S3	94.4(1)	S1	S6	S5	107.5(1)
S2	S3	S4	103.9(1)	S1	S2	O	104.7(2)
S5	S4	S3	103.8(1)	S3	S2	O	103.4(2)

Die Bildung des zentrosymmetrischen, in freier Form allerdings noch unbekanntes  $S_{12}O_2$ -Moleküls aus  $S_6O$  kann mit einer dipolaren Addition erklärt werden:



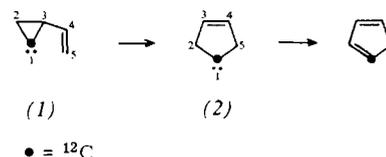
Die Sesselkonformation der sechsgliedrigen Ringe beider  $S_6O$ -Komponenten ist im  $S_{12}O_2$  noch zu erkennen. Somit ist erstmals die Dimerisierung eines Schwefelrings beobachtet worden.

#### Arbeitsvorschrift

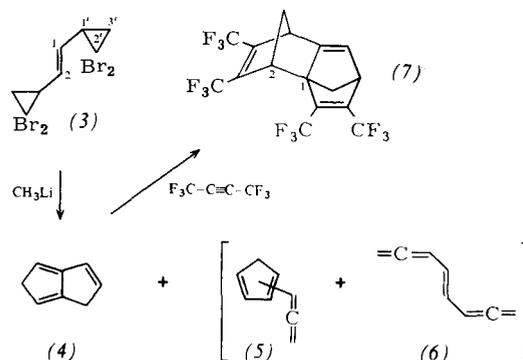
Zu 500 mg (2.40 mmol)  $\beta$ - $S_6O$ <sup>[2]</sup>, bei  $-10^\circ C$  in 100 ml getrocknetem  $CS_2$  gelöst, gibt man unter Rühren 0.5 ml frisch destilliertes  $SbCl_5$  und kühlt sofort auf  $-50^\circ C$  ab. Nach einer Woche sind 150 mg (10%) (1) auskristallisiert, die bei  $-30^\circ C$  auf einer Glasfritte isoliert, mit *n*-Pentan ( $-30^\circ C$ ) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden, wobei allerdings das Kristall- $CS_2$  entweicht. Aufbewahrung der Kristalle deshalb bei  $-50^\circ C$  in der Mutterlauge (mindestens 5 Wochen haltbar).

Eingegangen am 19. Oktober 1979 [Z 421]

- [1] 64. Mitteilung über Schwefel-Verbindungen. – 63. Mitteilung: H.-J. Mäusle, R. Steudel, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.  
 [2] R. Steudel, J. Steidel, Angew. Chem. 90, 134 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 134 (1978).  
 [3] I. Lindqvist: Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds. Springer-Verlag, Berlin 1963.  
 [4] Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a=1158.9(5)$ ,  $b=1833.3(9)$ ,  $c=935.9(5)$  pm,  $\beta=114.86(4)^\circ$ ,  $\rho_{\text{ber}}=2.29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ( $-115^\circ C$ ),  $Z=2$ . 3020 bei  $-115^\circ C$  gemessene Reflexe (Syntex P2<sub>1</sub>),  $R=0.046$  (anisotrope Temperaturfaktoren).  
 [5] A. Kutoglu, E. Hellner, Angew. Chem. 78, 1021 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 965 (1966).

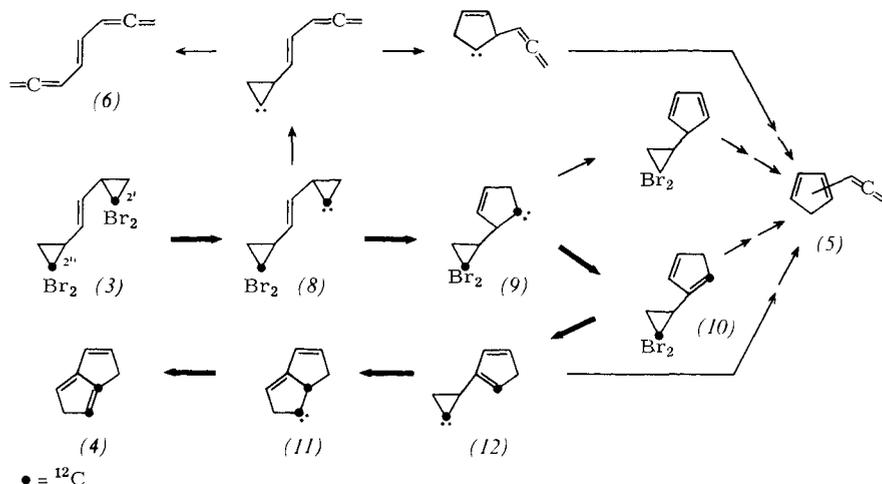


Nacheinander ablaufende Carben-Carben-Umlagerungen vom Typ (1)→(2) zum Aufbau von mehrfach anellierten ungesättigten Cyclopentan-Strukturen<sup>[2]</sup> sind nicht bekannt.



Wir fanden, daß die Umsetzung von *trans*-1,2-Bis(2,2-dibromocyclopropyl)ethen (3) mit Methyllithium als ein Hauptprodukt 1,5-Dihydropentalen (4)<sup>[3]</sup> ergibt.

Durch Addition von Dibromcarben ( $CHBr_3$ , *K-tert*-Butoxid) an *trans*-1,3,5-Hexatrien (Molverhältnis 3:3:1) wird



### 1,5-Dihydropentalen durch Tandem-Carben-Carben-Umlagerung<sup>[\*\*]</sup>

Von Udo H. Brinker und Ilona Fleischhauer<sup>[\*]</sup>

Carben-Carben-Umlagerungen mit 1,3-Kohlenstoff-(1)→(2) und anschließender 1,2-Wasserstoffverschiebung eröffnen einen einfachen Zugang zu Cyclopentadienen<sup>[1]</sup>.

[\*] Dr. U. H. Brinker, Dipl.-Chem. I. Fleischhauer  
 Abteilung für Chemie der Universität  
 Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. I. F. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium. Dr. W. Dietrich und Priv.-Doz. Dr. H. Duddeck danken wir für die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

neben dem Monoaddukt<sup>[4]</sup> (15–20%) das *trans*-1,2-Bis(2,2-dibromocyclopropyl)ethen (3) [ $F_p=92-93^\circ C$  (aus Methanol), <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta=5.45-5.70$  (dd, 2 Olefin-H,  $J_{1,1'}=J_{1,2}=5$  Hz,  $J_{1,2}=J_{1,1'}=2.5$  Hz), 1.45–2.60 (m, 6 Cyclopropyl-H)] in 40–50% Ausbeute erhalten. Reaktion von (3) mit Methyllithium (Molverhältnis 1:2.2, Ether) bei  $-40^\circ C$  und  $-70^\circ C$  ergibt drei Hauptprodukte. Da das Reaktionsgemisch bereits bei Raumtemperatur unter Argon polymerisiert, wurde das Rohgemisch direkt hydriert (Pt/C, 10%; 1.5 h,  $-70^\circ C$  ( $-40^\circ C$ ) bis  $+25^\circ C$ ). Die hierbei entstandenen Verbindungen<sup>[5]</sup> *cis*-Bicyclo[3.3.0]octan, *n*-Propylcyclopentan und *n*-Octan legen nahe, daß 1,5-Dihydropentalen (4), Propadienylcyclopentadien (5) und 1,2,4,6,7-Octapentaen (6) die Hauptprodukte der Reaktion von (3) sind.