

- [25] M. A. Blanchette, W. Choy, J. T. Davis, A. P. Essenfeld, S. Masamune, W. R. Roush, T. Sakai, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 2183.
[26] Zur Verwendung von Bariumhydroxid in intermolekularen HWE-Reaktionen: a) I. Paterson, K.-S. Yeung, J. B. Smaill, *Synlett* **1993**, 774, zit. Lit.; b) J. A. Lafontaine, D. P. Provencal, C. Gardelli, J. W. Leahy, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4145.
[27] Lancacyclinol **1**: $R_f = 0.25$ Aceton/Benzol (1:1); 0.21 Methylethylketon/Ethylacetat (2:8); Schmp. 220°C (unkorr.); synthetisches **1**: $[\alpha]_D^{25} = -163^\circ$ ($c = 0.3$, EtOH), natürliches **1**: $[\alpha]_D^{25} = -165^\circ$ ($c = 0.5$, EtOH); IR (EtOH) $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 3422, 3096, 2996, 1661, 1624, 1105, 1078 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 7.18$ (d, $J = 9.5 \text{ Hz}$, NH), 6.56 (t, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H), 5.98 (d, $J = 15.6 \text{ Hz}$, 1H), 5.70 (d, $J = 15.9 \text{ Hz}$, 1H), 5.38 (dd, $J = 15.6, 7.8 \text{ Hz}$, 1H), 5.32 (dd, $J = 15.9, 7.8 \text{ Hz}$, 1H), 5.22–5.18 (m, 2H), 5.05 (q, $J = 9.9 \text{ Hz}$, 1H), 4.28–4.20 (m, 1H), 4.10–4.00 (m, 3H), 3.66–3.60 (m, 1H), 2.60–2.54 (m, 2H), 2.42–2.36 (m, 1H), 2.28–2.19 (m, 1H), 1.70 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 1.52 (s, 3H), 1.29 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H), 0.95 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 203.2, 174.64, 139.13, 137.88, 136.29, 135.73, 134.73, 131.76, 131.72, 130.04, 129.07, 74.48, 72.65, 68.97, 49.67, 43.79, 42.44, 38.54, 37.42, 21.74, 16.16, 13.23, 12.66, 12.55; MS (DCI/CH₄): m/z (%) = 418 (4) [M^+], 400 (6) [$M^+ - \text{H}_2\text{O}$]; HR-MS (DCI/CH₄) ber. für $C_{24}\text{H}_{36}\text{NO}_5$ [$M\text{H}^+$] 418.2593, gef. 418.2573.$

(Ph₄P)S₆ – eine Verbindung mit dem cyclischen Radikal anion S₆^{·-}**

Bernhard Neumüller, Fritjof Schmock,
Reinhard Kirmse, Andreas Voigt, Axel Diefenbach,
F. Matthias Bickelhaupt und Kurt Dehnicke*

Professor Max Schmidt zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Menschheit kennt das prächtige Blau des Lapislazuli (Ultramarin) seit mehr als 5000 Jahren. Das Geheimnis dieses Farbpigments konnte jedoch erst kürzlich durch den spektroskopischen Nachweis des S₃^{·-}-Radikal anions offenbart werden.^[1] Zugleich wurde auch das S₂^{·-}-Ion im Ultramarin-Grün nachgewiesen. Jedoch besteht bis heute keine Klarheit über die fargebende Komponente des Ultramarin-Rot, für das Spezies wie S₄ und S₄^{·-} diskutiert werden. Alle diese Radikal anionen sind auch in Lösungen von Schwefel in Oleum, von Polysulfiden in organischen Lösungsmitteln und in verschiedenen Salzschnellen enthalten.^[2–4]

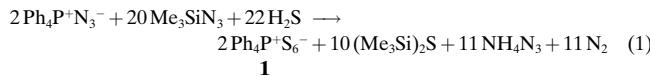
[*] Prof. Dr. K. Dehnicke, Prof. Dr. B. Neumüller, F. Schmock,
A. Diefenbach
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35043 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49) 6421-2828917

Prof. Dr. R. Kirmse, Dr. A. Voigt
Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig
Johannisallee 29, 04103 Leipzig (Deutschland)
Fax: (+49) 341-9736199

Dr. F. M. Bickelhaupt
Afdeling Theoretische Chemie
Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam (Niederlande)
Fax: (+31) 20-4447629

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) gefördert. A.D. dankt dem FCI für ein Doktorandenstipendium, F.M.B. der DFG für ein Habilitationsstipendium.

Wir erhielten nun orangefarbene Kristallnadeln von Ph₄P⁺S₆^{·-} **1** bei der Einwirkung von Sulfan auf Tetraphenylphosphoniumazid in Gegenwart von Trimethylsilylazid bei 20°C. **1** bildet sich dabei topochemisch an der Oberfläche von Ph₄P⁺N₃^{·-}. Dabei entsteht zunächst Hydrogendifiazid, welches dann das Sulfan oxidiert.^[5] Für die Bildung von **1** legen wir die Bruttoreaktionsgleichung (1) zugrunde. Dies wird durch die



gelungene Identifikation aller Reaktionsprodukte gestützt.^[6] Die Mitwirkung von Ph₄P^{+[H(N₃)₂]^{·-} **2** bei der Bildung von **1** erkennt man daran, dass zunächst weiße Kristallnadeln von **2** entstehen, die sich im Verlauf einiger Tage zugunsten von **1** wieder zurückbilden. Dass es sich bei diesen weißen Kristallnadeln um **2** handelt, ergab der röntgenographische Vergleich mit der bekannten Kristallstruktur von **2**.^[5] Lösungen von **1** in Dichlormethan zersetzen sich innerhalb weniger Sekunden; Kristalle von **1** sind an feuchter Luft nur wenig länger haltbar.}

Verbindung **1** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.^[7] Die P-Atome der Kationen nehmen eine zweizählig Lagesymmetrie ein, während die S₆^{·-}-Ionen zentrosymmetrische Ringe der Symmetrie C_{2h} mit Sesselkonformation bilden (Abbildung 1). Die Packung entspricht völlig der im Kristall von

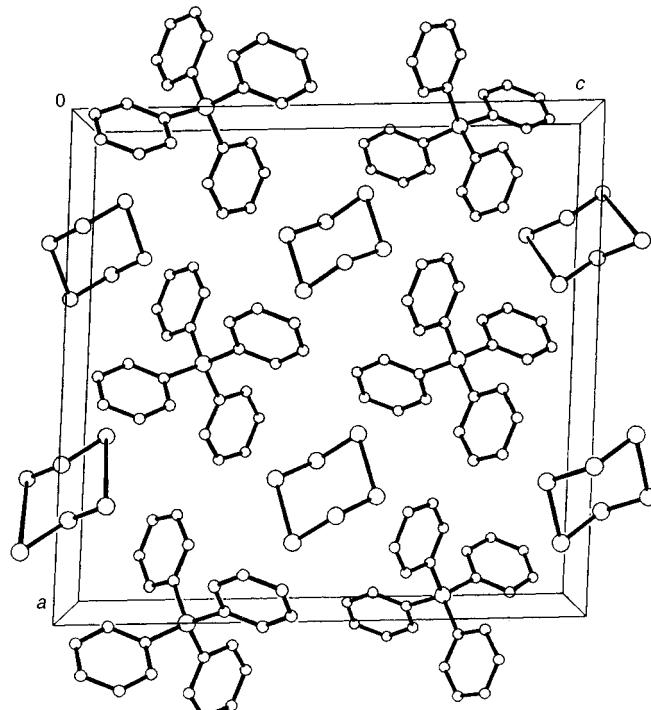


Abbildung 1. Elementarzelle von **1** ohne Splitlagen des Anions.

Ph₄P⁺NbBr₆^{·-}.^[8] Die Anionen in **1** sind durch die voluminösen Kationen voneinander getrennt. Wie bei den S_n^{·-}-Ionen in Zeolithen und Sodalithen trägt dies zu ihrer Stabilität im Kristall bei. Die S₆^{·-}-Ionen in **1** sind in zwei Positionen mit dem Besetzungs faktor 1:1 fehlgeordnet (Abbildung 2).^[9]

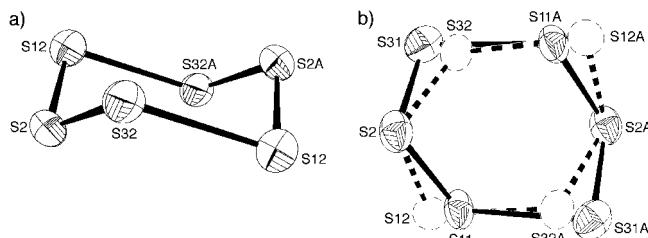


Abbildung 2. a) Struktur eines S_6^- -Ions und b) Fehlordnungsverhalten dieser Ionen im Kristall.

Die Struktur des S_6^- -Ions ist durch zwei lange S-S-Bindungen (263.3(4) pm) gekennzeichnet, welche zwei S_3 -Einheiten miteinander verknüpfen. Diese schließen Ebenenwinkel zur zentralen S_4 -Ebene des S_6^- -Ions von 112° und 108° für die beiden fehlgeordneten Individuen ein. Die S-S-Abstände in den S_3 -Einheiten liegen wie für ungeladene Schwefelringe^[10] und typische S-S-Einfachbindungen zu erwarten im Mittel bei 206.0 pm. Jedoch werden auch deutlich längere S-S-Abstände Bindungen zugeschrieben, wie 239 pm in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ^[11], 253 pm in $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{Cl}_4(\text{N}_2\text{S}_2)]^-$ ^[12], 258 pm für die transannularen Bindungen in S_4N_4 ^[13] und 286 pm im S_8^{2+} -Ion^[14]. Letztere wird als S-S-Bindung mit π -Symmetrie beschrieben.

Der Radikal-Charakter von **1** ist an den EPR-Spektren^[15] von Pulverproben bei $T=295$ und 115 K erkennbar. Während bei Raumtemperatur nur eine breite Linie bei $g_0=2.031$ beobachtet wird, tritt bei $T=115\text{ K}$ das in Abbildung 3 wiedergegebene X-Band-EPR-Spektrum auf, das durch einen

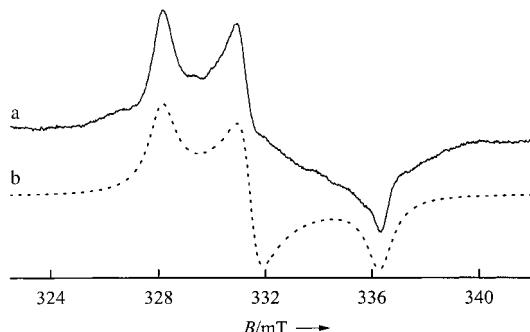


Abbildung 3. a) Experimentelles und b) simuliertes X-Band-EPR-Spektrum einer $(\text{PPh}_4)\text{S}_6$ -Pulverprobe bei $T=115\text{ K}$.

rhombisch-symmetrischen \mathbf{g} -Tensor charakterisiert ist. Die ermittelten Hauptwerte des \mathbf{g} -Tensors mit $g_1=2.056$, $g_2=2.036$ und $g_3=2.003$ (g_i -Werte ± 0.002) sind denen zahlreicher EPR-Spektren von Ultramarin-Proben ähnlich, die S_2^- , S_4^- und vor allem S_3^- -Radikalanionen zugeschrieben werden.^[1, 2, 17] Der g_1 -Wert von **1** weicht von den für die offenkettigen Radikale bestimmten g_1 -Werten von ca. 2.049 deutlich ab, was auf Unterschiede in der sp-Hybridisierung der S-Atome hinweist. Die für **1** beobachtete leichte Asymmetrie der Signale im g_1 - und g_2 -Bereich hat seine Ursache in der kristallographischen Fehlordnung der S_6^- -Ionen.

Zwecks einer genauen Analyse der Struktur- und Bindungsverhältnisse haben wir S_6^- und S_6 mit Dichtefunktionalen (BP86/TZ2P)^[18] und Ab-initio-Methoden (MP2/6-31 + G*)^[19] berechnet. Die genannten Energien beinhalten die Null-

punktschwingungskorrektur ($\Delta E + \text{ZPE}$). Für eine ausführliche Beschreibung von Potentialhyperflächen (potential energy surface, PES) verweisen wir auf Lit. [20]. In Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Struktur von S_6^- findet sich ein stationärer Punkt auf der BP86/TZ2P-PES, der der C_{2h} -symmetrischen Sesselkonformation **1a** entspricht (Abbildung 4). Der Sessel **1a** besteht aus zwei schwach

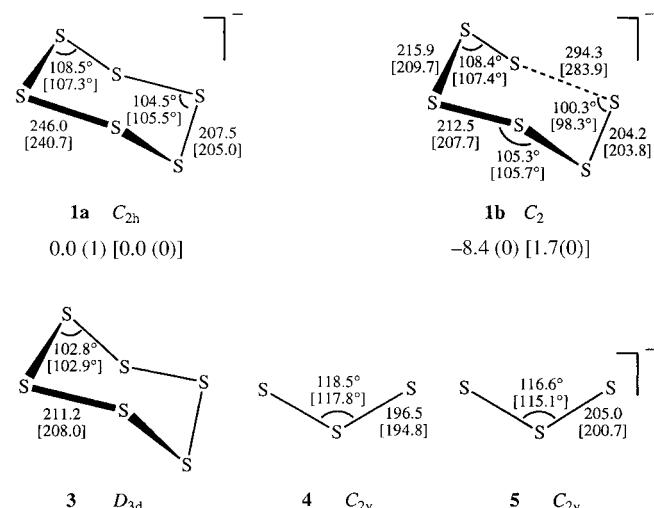


Abbildung 4. Mit BP86/TZ2P und MP2/6-31 + G* (in eckigen Klammern) berechnete Strukturen (pm, Grad). Für **1a** und **1b** sind zusätzlich die relativen Energien (in kJ mol^{-1}) und die Anzahl der Normalschwingungen mit negativen Eigenwerten (in runden Klammern) gegeben.

gebundenen S_3 -Fragmenten ($d_{\text{SS}}=207.5$ pm), die über etwas längere Schwefel-Schwefel-Bindungen (246.0 pm) verknüpft sind. Interessanterweise ist **1a** kein stabiles Minimum auf der BP86/TZ2P-PES, sondern ein Übergangszustand, der beim Wechsel zwischen leicht verzerrten C_2 -symmetrischen S_6^- -Sesseln, **1b**, durchlaufen wird. Die verzerrte Sesselkonformation **1b** ist energetisch ca. 8.4 kJ mol^{-1} günstiger. In **1b** werden die beiden S_3 -Fragmente über eine kurze (212.5 pm) und eine lange (294.3 pm) Schwefel-Schwefel-Bindung zusammengehalten (Abbildung 4). Die relativ flache PES erklärt auch die Differenzen im Fragmentabstand zwischen der berechneten und der experimentell ermittelten Geometrie (siehe unten).

Eine detaillierte Analyse der elektronischen Struktur anhand der BP86/TZ2P-Berechnungen ergibt zwei unterschiedliche Mechanismen, die den Fragmentbindungen in den S_6^- -Ringen **1a** und **1b** zugrunde liegen (Abbildung 5): 1) eine Elektronenpaar-Bindung zwischen den 2b_1 SOMOs beider Fragmente und 2) eine Drei-Elektronen-Bindung zwischen dem 1a_2 -SOMO des Diradikals $\text{S}_3^{\cdot\cdot}$ und dem 1a_2 -HOMO des S_3^- . Hierbei ist zu beachten, dass das neutrale S_3 zwar einen geschlossenschaligen Grundzustand hat, jedoch nach Valenzanregung eines Elektrons von 1a_2 nach 2b_1 zu einem Diradikal wird (Abbildung 5). Die Gesamtbindungsenergien bezüglich der Grundzustände von S_3 (**4**) und $\text{S}_3^{\cdot\cdot}$ (**5**) belaufen sich auf -96.7 (**1a**) und -105.0 (**1b**) kJ mol^{-1} . Die Schwefel-Schwefel-Drei-Elektronen-Bindung wurde kürzlich eingehend diskutiert.^[21] Aufschlussreich ist der Vergleich mit den Wechselwirkungen der $\text{S}_3^{\cdot\cdot}$ -Fragmente im neutralen S_6 -Ring

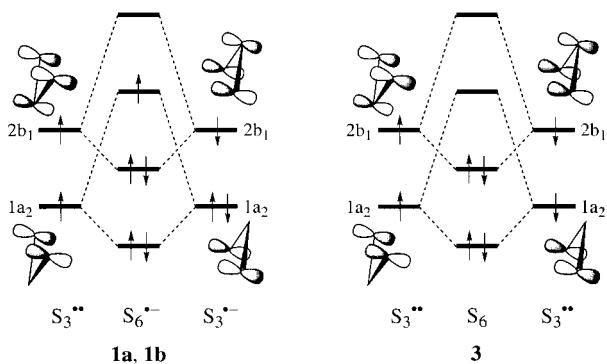


Abbildung 5. Schematische Orbitalwechselwirkungsdiagramme für S_6^- und S_6 , basierend auf den Wechselwirkungen zweier S_3 -Fragmente.

3 (Abbildungen 4 und 5). Durch den Verlust eines anti-bindenden Elektrons wird die Drei-Elektronen-Bindung in S_6^- zu einer stabileren Elektronenpaar-Bindung in S_6 **3**. Die Schwefel-Schwefel-Bindungen zwischen den beiden neutralen Fragmenten im S_6 werden entsprechend kürzer (211.2 pm) und stärker (Gesamtbindingssnergie: $-159.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) als diejenigen in den Ionen **1a** und **1b**.

Die Sesselkonformationen **1a** und **1b** liegen energetisch sehr dicht beieinander (BP86/TZ2P: 8.4 kJ mol^{-1}). Dies wird durch Ab-initio-MP2/6-31 + G*-Berechnungen bestätigt (Abbildung 4). Zu bemerken ist jedoch, dass auf dem MP2/6-31 + G*-Niveau die Sesselkonformation **1a** ein stabiles Minimum ist, das um 1.7 kJ mol^{-1} energieärmer ist als **1b**. In Anbetracht dieser minimalen Energiedifferenzen erwarten wir, dass Umgebungseffekte wie Packungseffekte und Gegenionen eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung der im Kristall vorliegenden Geometrie des S_6^- -Radikalions spielen. In $(\text{Ph}_4\text{P})\text{S}_6$ resultiert die Sesselkonformation **1**.

Eingegangen am 25. Juli 2000 [Z15519]

- [1] Übersichten: a) F. Seel, G. Schäfer, H.-J. Güttler, G. Simon, *Chem. Unserer Zeit* **1974**, 8, 65; b) D. Reinen, G.-G. Lindner, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 75.
- [2] W. Giggenbach, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1308.
- [3] F. Seel, H.-J. Güttler, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 420.
- [4] R. J. H. Clark, T. J. Dines, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2766.
- [5] B. Neumüller, F. Schmock, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1243.
- [6] Der Beginn von Reaktion (1) ist von einer oberflächlichen Grünfärbung des kristallinen Ph_4PN_3 begleitet, die im weiteren Verlauf wieder verschwindet. Möglicherweise handelt es sich hierbei um das unbeständige S_2^- -Ion.^[1-4, 17] Reaktion (1) läuft über 14 d, wobei man die Sulfan-Atmosphäre von 1 bar Druck mehrfach erneuert. Die Begleitprodukte NH_4N_3 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ wurden nach Vakuum-Sublimation bzw. -Destillation IR-spektroskopisch identifiziert.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1**: IPDS (Stoe), Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-monochromator, $T = 173(2)$ K, Zellbestimmung mit 2300 Reflexen, Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktor, numerische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{Mo}K\alpha) = 6.3 \text{ cm}^{-1}$, Direkte Methoden, Verfeinerung gegen F^2 , H-Atomlagen in berechneten Positionen. Rechenprogramme: SHELXS-97, SHELXL-97, SHELXTL, PLATON-98. Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$, $a = 1800.6(2)$, $b = 744.9(1)$, $c = 1834.8(2)$ pm, $\beta = 93.08(1)^\circ$, $V = 2457.4(5)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.437 \text{ g cm}^{-3}$, Meßbereich $\theta_{\text{max.}} = 51.91^\circ$, 9648 gemessene Reflexe, 2328 unabhängige, 1249 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 160 Parameter, $R_1 = 0.0519$, wR_2 (alle Daten) = 0.1421. Die

kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-147432“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [8] U. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 1075.
- [9] Um eine gegebenfalls vorliegende beginnende thermische Phasenumwandlung auszuschließen, haben wir die Kristallstrukturanalyse von **1** außer bei -100°C auch noch bei -50°C und bei 20°C ausgeführt, jedoch keinen Anhaltspunkt dafür gefunden.
- [10] R. Steudel, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 655.
- [11] J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* **1956**, 9, 579.
- [12] W. Hiller, J. Mohyla, J. Strähle, H. G. Hauck, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 514, 72; M. Kersting, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 279.
- [13] B. D. Sharma, J. Donohue, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 891.
- [14] C. Davies, R. J. Gillespie, J. J. Park, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2781; S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 397.
- [15] Die EPR-Spektren von $(\text{Ph}_4\text{P})\text{S}_6$ -Pulverproben in Quarzampullen wurden im X-Band ($\nu \sim 9.5 \text{ GHz}$) und im Q-Band ($\nu \approx 34 \text{ GHz}$) an den Spektrometern ESP 300E und EMX der Firma Bruker bei $T = 295$ und 115 K aufgenommen. Die Simulationen der Spektren erfolgten unter Verwendung des Computerprogrammes „WINEPR SimFonia“.^[16]
- [16] R. T. Weber, WINEPR SimFonia, EPR Division, Bruker Instruments, Version 1.2, **1995**.
- [17] R. Böttcher, S. Wartewig, W. Windisch, A. Zschunke, *Z. Naturforsch. A* **1968**, 23, 1766, zit. Lit.
- [18] a) C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99, 391, zit. Lit.; b) F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends in *Reviews in Computational Chemistry, Vol. 15* (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Wiley-VCH, New York, **2000**, S. 1–86, zit. Lit.; c) A. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098; d) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822; Erratum: *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406; e) F. M. Bickelhaupt, N. M. M. Nibbering, E. M. van Wezenbeek, E. J. Baerends, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 4864; f) T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, 46, 1.
- [19] a) Gaussian 98, Revision A.7: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**; b) W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York, **1986**.
- [20] a) K. Raghavachari, C. M. Rohlfing, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 5862; b) D. Hohl, R. O. Jones, R. Carr, M. Parinello, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 6823; c) S. Hunsicker, R. O. Jones, G. Ganteför, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 5917; d) G. Ganteför, S. Hunsicker, R. O. Jones, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 236, 43; e) A. Abraha, D. E. Williams, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4224.
- [21] F. M. Bickelhaupt, A. Diefenbach, S. V. de Visser, L. J. de Koning, N. M. M. Nibbering, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 9549.