

Zur Struktur von Cycloheptaschwefel

Von Isao Kawada und Erwin Hellner^{1,*}

Wir befassen uns mit der Aufklärung der Struktur des von Max Schmidt et al. dargestellten^{1,2} ersten Schwefelringes mit ungerader Gliederzahl, Cycloheptaschwefel.

S_7 kristallisiert in hellgelben Nadeln, die sich bei Raumtemperatur rasch zersetzen. Zur röntgenographischen Untersuchung eines ca. 3 mm langen und 0.2 mm dicken Kristalls war deshalb eine Tieftemperatur-Einrichtung für die Weissenberg-Kamera notwendig (Kühlung durch N_2 -Strom auf $-80 \pm 1^\circ C$)³. Die Aufnahme der Schichten $hk0$ bis $hk5$ mit $CuK\alpha$ -Strahlung ergab die kristallographischen Daten: $a = 21.77 \pm 0.04$, $b = 20.97 \pm 0.04$, $c = 6.09 \pm 0.01 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $d_{\text{exp}} (20^\circ C) = 2.090$, $d_{\text{cal}} (-80^\circ C) = 2.144 \text{ g cm}^{-3}$; $Z = 16$.

Als Auslöschnungssymbol wurde $C_{\infty}a$ gefunden; die Raumgruppe ließ sich jedoch noch nicht eindeutig festlegen. Die zunächst untersuchte xy -Projektion gehört zur Ebenengruppe pgg mit $a' = a/2$ und $b' = b/2$. Von 137 unabhängigen $hk0$ -Reflexen wurden die Intensitäten visuell geschätzt und die Phasen der 40 stärksten Reflexe ($E \geq 1.0$) nach der symbolischen Additionsmethode eindeutig bestimmt. Eine mit diesen Werten berechnete Fourier-Synthese zeigt fünf ringförmig angeordnete Maxima, zwei davon mit doppeltem Gewicht, d. h. ein Projektionsbild des siebengliedrigen Ringes.

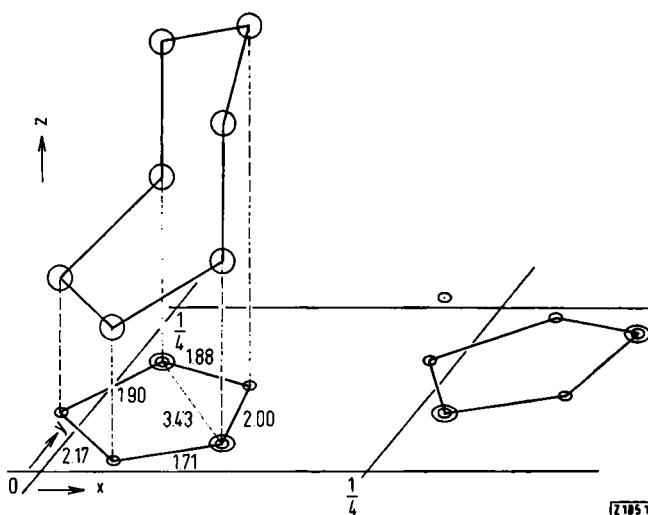


Abb. Perspektive eines Cycloheptaschwefelmoleküls und seine xy -Projektion (Abstände in Å).

Die gefundenen x- und y-Parameter wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Für die beiden Doppelmaxima setzten wir den doppelten Strukturfaktor von Schwefel ein. Nach sechs Zyklen betrug der R-Wert für alle 137 Reflexe 20.9%, für die beobachteten Reflexe allein 12.7%.

Aus dem Projektionsbild kann man auf einen sesselförmigen siebengliedrigen Ring schließen; in der Projektion auf die xy-Ebene überlappen sich zweimal zwei Atomlagen (vgl. Abb.).

Eingegangen am 9. März 1970 [Z 185]

[*] Dr. I. Kawada [**] und Prof. Dr. E. Hellner
Mineralogisches Institut der Universität
355 Marburg, Deutschhausstraße 10

[**] Neue Adresse:
National Institute for Researches in Inorganic Materials
Bunkyo-ku, Honkomagome 2-28-60
Tokio (Japan)

[1] M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf u. E. Wilhelm, Angew. Chem. 80, 660 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 632 (1968).

[2] B. Block, Dissertation, Universität Würzburg 1968.

[3] Herrn Dipl.-Phys. U. Sondermann sei für die Umrüstung des Gerätes gedankt.

Zur Struktur der Quecksilberverbindungen von 2,4-Pentandion (Acetylaceton)¹

Von Karsten Flatau und Hans Musso^{2,*}

Metalle bilden in der Regel^[2,3] mit 2,4-Pentandion lösliche Chelatkomplexe vom Typ (1), in denen das Metallatom von beiden Sauerstoffatomen gleich weit entfernt ist und ein symmetrischer Bindungsausgleich vorliegt. Da Quecksilber zur linearen Koordination von zwei organischen Liganden neigt^[4], war es von Interesse, die Struktur der Hg-Derivate des 2,4-Pentandions aufzuklären. Die Chelate (1) erkennt man an der breiten langwelligen C—O-Bande im IR-Spektrum um 1580 cm^{-1} ^[5]. Der Quecksilberkomplex des 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandions weist jedoch eine scharfe C—O-Bande bei 1678 cm^{-1} auf. Nonhebel hat deshalb die offene Enolat-Struktur (2) für diese Verbindung vorgeschlagen^[6]. Wir können nun zeigen, daß Quecksilber an das mittlere C-Atom solcher β -Diketone gebunden ist.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb.) des nach^[6] dargestellten Komplexes enthält bei Raumtemperatur ein scharfes Signal bei -1.18 ppm (gegen TMS, intern) für zwei äquivalente tert.-Butylgruppen und ein breites bei -5.05 ppm für das Proton am mittleren C-Atom. Bei $-40^\circ C$ spaltet dieses in vier schärfere Signale auf: Das intensivste bei -4.86 ppm ist von zwei symmetrischen Satelliten mit je ca. 10% der Gesamtintensität umgeben, was eine H—C—Hg-Kopplung von $J = 221.0 \text{ Hz}$ mit ^{199}Hg anzeigt, das zu ca. 18% im natürlichen Quecksilber vorkommt und einen Kernspin $I = 1/2$ besitzt; das schwächste Signal bei -5.75 ppm wird olefinischen Protonen der Enolate (2) oder (3) zugeordnet, die zu ca. 3% neben (4) im Gleichgewicht vorhanden sind. Auch an der Seite des tert.-Butylsignals wird so bei tiefem Feld eine Aufspaltung sichtbar (d in Abb.). Bei Zugabe von 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion (7) nimmt die Intensität der den Strukturen (2) und (3) zugeordneten Signale zu. Bei Zugabe von Quecksilber(II)-chlorid ist die H—C—Hg-Kopplung nicht mehr erkennbar, und es erscheinen die Signale des Kom-

