

Diese befinden sich auf einer Spiegelebene, jedoch ist die Abweichung von der für das freie Molekül zu erwartenden  $C_{3v}$ -Symmetrie gering. Die As—As-Abstände im  $As_3$ -Ring sind nahezu gleich (Abb. 1) und entsprechen den Werten von  $As_4$  (244 pm<sup>[3a]</sup>). Auffällig sind die Winkel As—As—C von ca.

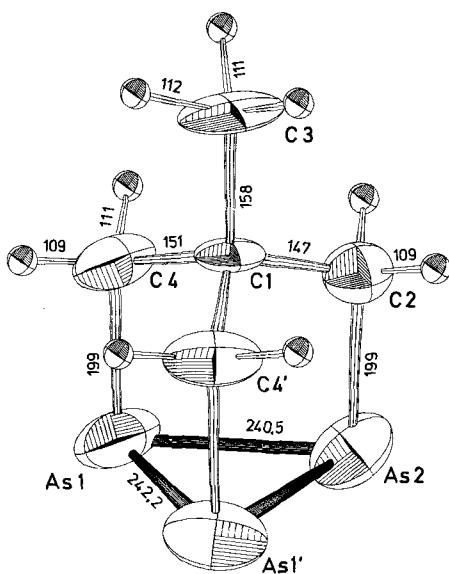


Abb. 1. Gestalt des Moleküls (1) mit Bindungslängen [pm]; Standardabweichungen für  $d(As-As)$  0.5, für  $d(As-C)$  2, für  $d(C-C)$  2.5 und für  $d(C-H)$  4 pm. Durch die Atome C1, C2, C3 und As2 verläuft eine Spiegelebene. Die Bindungswinkel an den C-Atomen weichen maximal um 1° vom Tetraederwinkel ab; weitere Winkel: As1—As1'—As2 = 59.7(2), As1—As2—As1' = 60.5(2), As1—As1'—C4 = 90.2(6), As2—As1—C4 = 90.7(6), As1—As2—C2 = 90.1(6)°.

90°. Für die im Vergleich<sup>[8]</sup> mit den sehr ähnlich gebauten  $As_4S_3$ -Molekülen der beiden Modifikationen des Dimorphits, deren entsprechende Bindungswinkel (um 101°)<sup>[5]</sup> dem Tetraederwinkel nahekommen, beobachtete Verengung dürften geometrische Gründe maßgebend sein. Die Basisfläche der trigonalen  $CH_3C(CH_2)_3$ -Pyramide hat nahezu die gleiche Kantenlänge wie das dazu fast parallele  $As_3$ -Dreieck, während die der  $As_3$ -Pyramide im  $As_4S_3$  wesentlich größer ist (ca. 340 pm). Die kürzesten intermolekularen As—As-Abstände (388 pm) weichen nur wenig von der Summe der van-der-Waals-Radien ab, was auf sehr geringe Wechselwirkungen zwischen den Molekülen schließen lässt. In Übereinstimmung damit sind die Farbe und das thermische Verhalten der Kristalle.

#### Arbeitsvorschrift

1.5 g (1.42 mmol)  $CH_3C(CH_2AsI_2)_3$ <sup>[6]</sup> werden unter  $N_2$ -Schutz in 20 ml getrocknetem, peroxidfreiem Tetrahydrofuran (THF) gelöst. 2–3 ml davon lässt man in einem Guß auf 1 g (40 mmol) granuliertes Natrium fließen. Unter Rühren wird erwärmt, bis die Reduktion unter Aufschäumen einsetzt; hierbei färbt sich das Gemisch zuerst dunkelrot und hellt sich dann nach grünlich auf. Ohne weiteres Erwärmen wird die restliche Lösung innerhalb von 15 min zugetropft und von überschüssigem Na, NaI und Zersetzungprodukten abfiltriert. Nach Abziehen des THF bei 20°C wird (1) von noch vorhandenem NaI durch Sublimation (90°C/10<sup>-5</sup> bar) getrennt; Ausbeute 305 mg (73 %).

Für die Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Abkühlen einer 0.03 M Lösung von (1) in THF auf –30°C gezüchtet, durch Dekantieren von der kalten Mutterlauge getrennt und zweimal bei Raumtemperatur mit je 2 ml Petrolether gewaschen. Ein Kristall in Form eines monoklinen Prismas wurde am Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100;  $Mo_K\alpha$ -Strahlung; Graphitmonochromator) vermessen

( $3^\circ \leq \theta \leq 24^\circ$ ). Für die Strukturbestimmung (Programmsystem SHELX<sup>[7]</sup>) standen 2656 Meßwerte zur Verfügung, die einen Satz von 671 unabhängigen Daten ergaben. Verfeinerung (für alle Schweratome mit anisotropen, für die H-Atome mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor) führte zum R-Wert 0.088.

Ein eingegangen am 12. Dezember 1977 [Z 894]

#### CAS-Registry-Nummern:

(1): 52196-03-9/ $CH_3C(CH_2AsI_2)_3$ ; 52196-02-8.

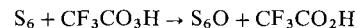
- [1] L. R. Smith, J. L. Mills, J. Organomet. Chem. 84, 1 (1975); zit. Lit.
- [2] N. Mandel, J. Donohue, Acta Crystallogr. B 27, 467 (1971); A. Tzschach, V. Kiesel, J. Prakt. Chem. 313, 259 (1971); J. H. Burns, J. Waser, J. Am. Chem. Soc. 79, 859 (1957); K. Hedberg, E. W. Hughes, J. Waser, Acta Crystallogr. 14, 369 (1961).
- [3] a) L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Mosley, J. Chem. Phys. 3, 699 (1935); b) A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 91, 5631 (1969).
- [4] J. Ellermann, H. Schössner, Angew. Chem. 86, 646 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 601 (1974).
- [5] H. J. Whifield, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1737; J. Chem. Soc. A 1970, 1800.
- [6] J. Ellermann, H. Schössner, H. A. Lindner, unveröffentlicht.
- [7] G. Sheldrick, University Chemical Laboratory, Cambridge UK.
- [8] Anmerkung bei der Korrektur (16. 1. 1978): Zum Vergleich kann auch die kürzlich bestimmte Struktur des Cluster-Anions  $As_3^3-$  herangezogen werden: W. Schmettow, H. G. v. Schnerring, Angew. Chem. 89, 895 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 857 (1977).

#### Darstellung von cyclo-Hexaschwefeloxid, $S_6O^{[1]}$

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

Von homocyclischen Schwefeloxiden  $S_nO$  wurden bisher  $S_8O^{[2]}$  und  $S_7O^{[3]}$  rein dargestellt, das äußerst instabile  $S_5O^{[4]}$  nur in Lösung nachgewiesen. Mit  $S_6O$  konnten wir jetzt erstmals ein Derivat des cyclo-Hexaschwefels synthetisieren.

$S_6O$  entsteht bei der Oxidation von  $S_6$  mit Trifluoroperessigsäure bei –10 bis –20°C in Dichlormethan:



In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen erhält man zwei verschiedene Produkte der gleichen Zusammensetzung.  $\alpha-S_6O$  entsteht, wenn  $S_6$  bei –20°C innerhalb von 2 h im Molverhältnis 1:1.2 mit der Peroxysäure umgesetzt und das Oxidationsprodukt nach weiteren 5 h durch Pentanzugabe und Kühlung gefällt wird. Umkristallisation ergibt in 5% Ausbeute orangefarbene, durchsichtige, spießspitzenförmige Kristalle, die sich bei 39°C unter  $SO_2$ -Entwicklung spontan zu polymerem Schwefel zersetzen. Bei 25°C ist die Zersetzung in 2 h fast vollständig; bei –50°C ist auch nach mehreren Wochen noch keine Zersetzung feststellbar. Die Zusammensetzung entspricht genau der Formel  $S_6O$ . Im Massenspektrum<sup>[5]</sup> tritt das Molekülion mit geringer Intensität bei  $m/e = 208/210$  auf. Beim thermischen Zerfall im Vakuum wird das für Polyschwefeloxide charakteristische Produkt  $S_2O$  gebildet.

Nach Ausweis des Raman-Spektrums<sup>[5]</sup> enthält  $\alpha-S_6O$  geringe Mengen  $S_6$  in fester Lösung, die sich auch durch wiederholtes Umkristallisieren nicht entfernen lassen. Beim Versuch, durch eine höhere Reaktionstemperatur (–10°C) und Überschuss an Peroxysäure ( $S_6:CF_3CO_3H = 1:2.2$ ) vollständige Oxidation des  $S_6$  zu erreichen, wurde  $\beta-S_6O$  isoliert, das ebenfalls noch Spuren  $S_6$  enthält.  $\beta-S_6O$  bildet dunkel-orange, durchsichtige, prismen- oder pyramidenstumpfförmige Kri-

[\*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. J. Steidel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität

Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

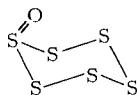
stalle mit einem Zersetzungspunkt von 34°C. Die Beständigkeit entspricht der von  $\alpha$ -S<sub>6</sub>O. Beide Oxide sind in CS<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie CHBr<sub>3</sub> mäßig löslich.

Die Raman-Spektren von  $\alpha$ - und  $\beta$ -S<sub>6</sub>O weisen charakteristische Unterschiede in den Wellenzahlen und relativen Intensitäten auf; insbesondere sind beim  $\alpha$ -S<sub>6</sub>O einige Normalschwingungsbanden in Dubletts aufgespalten (Tabelle 1). In

Tabelle 1. Normalschwingungen von S<sub>6</sub>O im festen und gelösten Zustand (cm<sup>-1</sup>; Raman-Intensitäten in Klammern).

$\alpha$ -S <sub>6</sub> O	Raman $\beta$ -S <sub>6</sub> O	IR (in CHBr <sub>3</sub> )	Zuordnung
1092(14)	1102(12)	1112 vs	v(SO)
499(55)	499(51)	506 vw	v(SS)
486(4)	488(14)	494 w	v(SS)
463(12)	463(20)	462 vw	v(SS)
445(19)			{ v(SS)
440(20)	441(27)	438 m	
414(37)	406(29)	414 m	$\delta$ (SSO)
370(19)	371(11)	365 m	$\delta$ (SSO)
341(19)			{ v(SS)
329(100)	320(100)	320 vw	
298(22)	296(35)		{ v(SS)
293(18)			
279(28)	279(60)		$\delta$ (SS)
236(47)	236(23)		$\delta$ (SS)
193(87)	203(41)		$\delta$ (SS)
182(49)	194(57)		$\delta$ (SS)
162(5)	175(24)		$\tau$ (SS)
131(10)	160(8)		$\tau$ (SS)

CS<sub>2</sub>- oder CHBr<sub>3</sub>-Lösung sind die IR-Spektren beider Modifikationen identisch (Tabelle 1). Modellrechnungen unter Verwendung der Kraftkonstanten<sup>[6]</sup> von S<sub>6</sub> und S<sub>8</sub>O zeigen, daß sich die Spektren auf der Grundlage einer S<sub>8</sub>O-analogen Struktur für *cyclo*-Hexaschwefoxid mit sesselförmigem S<sub>6</sub>-Ring und exocyclischem Sauerstoffatom zuordnen lassen.



Die Unterschiede zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -S<sub>6</sub>O sind wahrscheinlich nicht auf unterschiedliche Molekülstrukturen (z.B. mit axial oder äquatorial gebundenem Sauerstoff), sondern auf verschiedene Gittersymmetrien zurückzuführen, wobei in beiden Fällen ein kleiner Teil der Gitterplätze durch S<sub>6</sub> besetzt ist.

Durch die Synthese von S<sub>6</sub>O hat sich die Zahl der zur Zeit bekannten, nicht polymeren Schwefoxide auf 11 erhöht (SO, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>O, S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, S<sub>5</sub>O, S<sub>6</sub>O, S<sub>7</sub>O, S<sub>8</sub>O).

#### Arbeitsvorschrift

CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H-Lösung: Zu 1.67 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (80proz.), emulgiert in 91 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (durch Säulenchromatographie an basischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gereinigt), gibt man bei 0°C unter intensivem Rühren 8.1 ml (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, erwärmt auf 25°C und röhrt weiter, bis keine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Tröpfchen mehr vorhanden sind.

S<sub>6</sub>O: Zur Darstellung von  $\alpha$ -S<sub>6</sub>O werden 4.18 g S<sub>6</sub>( $\beta$ -S<sub>6</sub>O: 5.75 g S<sub>6</sub>) in 2.31 reinstem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 0°C gelöst und vor Licht geschützt. Bei -20°C (-10°C) werden während 2 h (15 min) 66.1 ml (167 ml) der CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H-Lösung unter Röhren zugetropft. Die Reaktionslösung wird 5 h (3 h) gerührt und nach Zugabe von 1.51 n-Pentan [-20°C] auf -78°C abgekühlt, wobei 1.13 g eines  $\alpha$ -S<sub>6</sub>O-haltigen Rohprodukts (0.64 g eines  $\beta$ -S<sub>6</sub>O-haltigen Rohprodukts) auskristallisiert. Umkristallisation aus 900 ml (350 ml) gereinigtem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergibt

241 mg  $\alpha$ -S<sub>6</sub>O (78 mg  $\beta$ -S<sub>6</sub>O) mit einem geringen Restgehalt an S<sub>6</sub> (Mischkristalle).

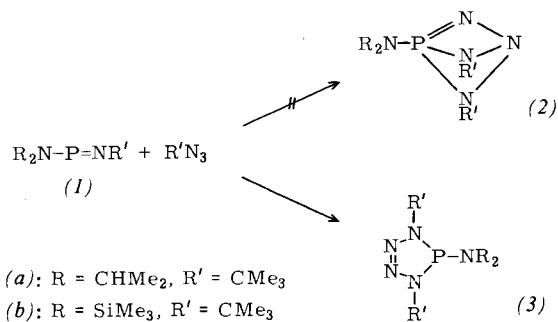
Eingegangen am 16. Dezember 1977 [Z 895]

- [1] 55. Mitteilung über Schwefel-Verbindungen. - 54. Mitteilung: R. Reinhardt, R. Steudel, F. Schuster, Angew. Chem. 90, 55 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 57 (1978).
- [2] R. Steudel, M. Rebsch, Z. Anorg. Allg. Chem. 413, 252 (1975); R. Steudel, J. Latte, Angew. Chem. 86, 648 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 603 (1974).
- [3] R. Steudel, T. Sandow, Angew. Chem. 88, 854 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 772 (1976).
- [4] W. Genz, P. W. Schenck, Z. Anorg. Allg. Chem. 379, 300 (1970).
- [5] Massenspektrometer Varian MAT 311 A, Elektronenenergie 70 eV, Probentemperatur 40°C, Ionenquellentemperatur 100°C; Raman-Spektrometer Cary 82, Krypton-Laser 647.1 nm, Probentemperatur -90°C.
- [6] R. Steudel, Spectrochim. Acta 31 A, 1065 (1975).

#### Struktur des 1:1-Addukts aus Aminoiminophosphan und *tert*-Butylazid

Von Siegfried Pohl, Edgar Niecke und Hans-Günther Schäfer<sup>[\*]</sup>

Kürzlich haben wir über die Addition von *tert*-Butylazid an ein Aminoiminophosphan berichtet und für das Produkt die Konstitution eines imino-überbrückten Triaza- $\lambda^5$ -phosphatins (2a) vorgeschlagen<sup>[1]</sup>. Die Kristallstrukturanalyse des auf gleichem Wege aus Bis(trimethylsilyl)amino-*tert*-butyliminophosphan und *tert*-Butylazid erhaltenen 1:1-Addukts ergab nun statt (2a) die Konstitution eines Tetraaza- $\lambda^3$ -phospholins (3b). Analog sollte auch die früher als (2a) charakterisierte Verbindung<sup>[1]</sup> korrekt die Struktur (3a) besitzen.



Das cyclische Silylaminophosphan (3b) ist ein farbloser Feststoff, der sich durch Absaugen des bei der Bildungsreak-

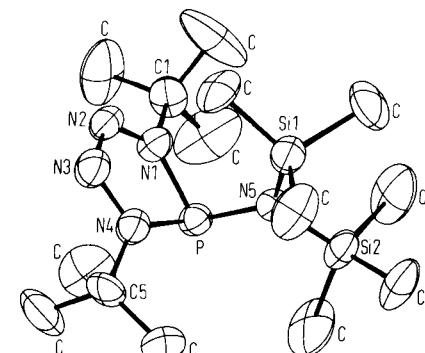


Abb. 1. Molekülstruktur von 1,4-Di-*tert*-butyl-5-bis(trimethylsilyl)amino- $\Delta^2$ -tetraazaphospholin (3b) im Festkörper (ohne H-Atome, Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wichtigste Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P—N1 171.1(6), P—N4 170.9(6), P—N5 171.3(6), N1—N2 137.1(7), N2—N3 125.2(8), N3—N4 139.8(8); N1—P—N4 84.0(3), P—N5—Si1 113.4(3), P—N5—Si2 128.0(3).

[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. S. Pohl, Dipl.-Chem. H.-G. Schäfer  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1