

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^[3a]). Auffällig sind die Winkel As—As—C von ca.

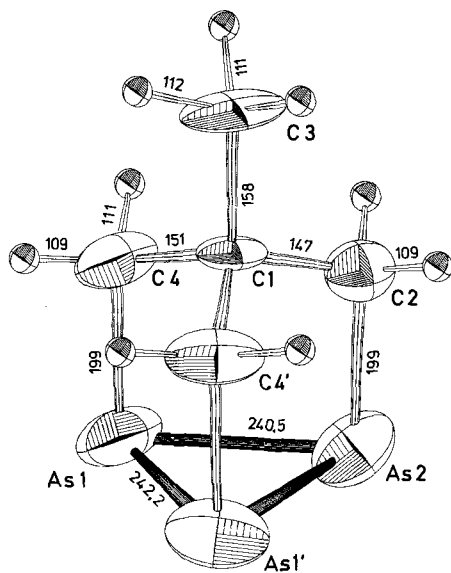


Abb. 1. Gestalt des Moleküls (1) mit Bindungslängen [pm]; Standardabweichungen für $d(As-As)$ 0.5, für $d(As-C)$ 2, für $d(C-C)$ 2.5 und für $d(C-H)$ 4 pm. Durch die Atome C1, C2, C3 und As2 verläuft eine Spiegelebene. Die Bindungswinkel an den C-Atomen weichen maximal um 1° vom Tetraederwinkel ab; weitere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

90° . Für die im Vergleich^[8] mit den sehr ähnlich gebauten As_4S_3 -Molekülen der beiden Modifikationen des Dimorphits, deren entsprechende Bindungswinkel (um 101°)^[5] dem Tetraederwinkel nahekommen, beobachtete Verengung dürften geometrische Gründe maßgebend sein. Die Basisfläche der trigonalen $CH_3C(CH_3)_3$ -Pyramide hat nahezu die gleiche Kantenlänge wie das dazu fast parallele As_3 -Dreieck, während die der AsS_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) $CH_3C(CH_3)_3[AsI_2]$ ^[6] 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 grüngelb auf. Ohne weiteres Erwärmen wird die restliche Lösung innerhalb von 15 min zugetropft und von überschüssigem Na, NaI und Zersetzungsprodukten abfiltriert. Nach Abziehen des THF bei $20^\circ C$ wird (1) von noch vorhandenem NaI durch Sublimation ($90^\circ C/10^{-5}$ 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 $-30^\circ C$ 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^[7]) 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.

Eingegangen am 12. Dezember 1977 [Z 894]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52196-03-9/ $CH_3C(CH_3)_3[AsI_2]$: 52196-02-8.

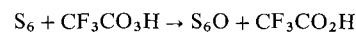
- [1] L. R. Smith, J. L. Mills, J. Organomet. Chem. 84, 1 (1975); zit. Lit.
- [2] N. Mandel, J. Donohue, Acta Crystallogr. B 27, 467 (1971); A. Tzschach, V. Kiesel, J. Prakt. Chem. 313, 259 (1971); J. H. Burns, J. Waser, J. Am. Chem. Soc. 79, 859 (1957); K. Hedberg, E. W. Hughes, J. Waser, Acta Crystallogr. 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. Whitfield, 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. Schmeltow, H. G. v. Schnering, 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^[*]

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 Trifluorperessigsäure bei -10 bis $-20^\circ C$ in Dichlormethan:



In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen erhält man zwei verschiedene Produkte der gleichen Zusammensetzung. α - S_6O entsteht, wenn S_6 bei $-20^\circ C$ 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, speerspitzenförmige Kristalle, die sich bei $39^\circ C$ unter SO_2 -Entwicklung spontan zu polymerem Schwefel zersetzen. Bei $25^\circ C$ ist die Zersetzung in 2 h fast vollständig; bei $-50^\circ C$ ist auch nach mehreren Wochen noch keine Zersetzung feststellbar. Die Zusammensetzung entspricht genau der Formel S_6O . Im Massenspektrum^[5] 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^[5] enthält α - S_6O geringe Mengen S_6 in fester Lösung, die sich auch durch wiederholtes Umkristallisieren nicht entfernen lassen. Beim Versuch, durch eine höhere Reaktionstemperatur ($-10^\circ C$) und Überschuß an Peroxysäure ($S_6:CF_3CO_3H = 1:2.2$) vollständige Oxidation des S_6 zu erreichen, wurde β - S_6O isoliert, das ebenfalls noch Spuren S_6 enthält. β - 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

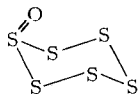
stalle mit einem Zersetzungspunkt von 34°C. Die Beständigkeit entspricht der von α -S₆O. Beide Oxide sind in CS₂, CH₂Cl₂ sowie CHBr₃ mäßig löslich.

Die Raman-Spektren von α - und β -S₆O weisen charakteristische Unterschiede in den Wellenzahlen und relativen Intensitäten auf; insbesondere sind beim α -S₆O einige Normalschwingungsbanden in Dubletts aufgespalten (Tabelle 1). In

Tabelle 1. Normalschwingungen von S₆O im festen und gelösten Zustand (cm⁻¹; Raman-Intensitäten in Klammern).

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

CS₂- oder CHBr₃-Lösung sind die IR-Spektren beider Modifikationen identisch (Tabelle 1). Modellrechnungen unter Verwendung der Kraftkonstanten^[6] von S₆ und S₈O zeigen, daß sich die Spektren auf der Grundlage einer S₆O-analogen Struktur für *cyclo*-Hexaschwefeloxid mit sesselförmigem S₆-Ring und exocyculischem Sauerstoffatom zuordnen lassen.



Die Unterschiede zwischen α - und β -S₆O 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 S₆ besetzt ist.

Durch die Synthese von S₆O hat sich die Zahl der zur Zeit bekannten, nicht polymeren Schwefeloxyde auf 11 erhöht (SO, SO₂, SO₃, SO₄, S₂O, S₂O₂, S₃O₉, S₅O, S₆O, S₇O, S₈O).

Arbeitsvorschrift

CF₃CO₃H-Lösung: Zu 1.67 g H₂O₂ (80proz.), emulgiert in 91 ml CH₂Cl₂ (durch Säulenchromatographie an basischem Al₂O₃ gereinigt), gibt man bei 0°C unter intensivem Rühren 8.1 ml (CF₃CO)₂O, erwärmt auf 25°C und rührt weiter, bis keine H₂O₂-Tröpfchen mehr vorhanden sind.

S₆O: Zur Darstellung von α -S₆O werden 4.18 g S₆(β -S₆O: 5.75 g S₆) in 2.31 reinstem CH₂Cl₂ 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 CF₃CO₃H-Lösung unter Rühren zugegeben. 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 α -S₆O-haltigen Rohprodukts (0.64 g eines β -S₆O-haltigen Rohprodukts) auskristallisieren. Umkristallisation aus 900 ml (350 ml) gereinigtem CH₂Cl₂ ergibt

241 mg α -S₆O (78 mg β -S₆O) mit einem geringen Restgehalt an S₆ (Mischkristalle).

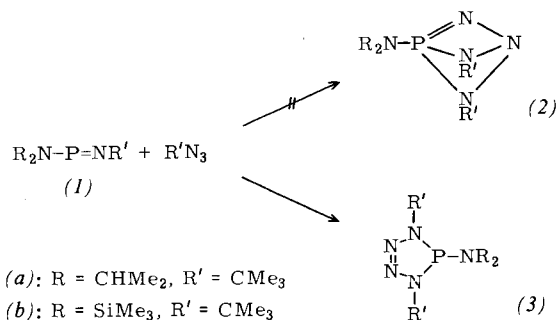
Eingegangen am 16. Dezember 1977 [Z 895]

- [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. Schenk, Z. Anorg. Allg. Chem. 379, 300 (1970).
- [5] Massenspektrometer Varian MAT 311 A, Elektronenenergie 70 eV, Proben temperatur 40°C, Ionenquellentemperatur 100°C; Raman-Spektrometer Cary 82, Krypton-Laser 647.1 nm, Proben temperatur -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^[*]

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



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

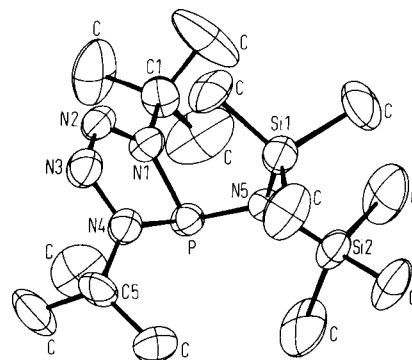


Abb. 1. Molekülstruktur von 1,4-Di-*tert*-butyl-5-bis(trimethylsilyl)amino- Δ^2 -tetraazaphospholin (3b) im Festkörper (ohne H-Atome, Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P—N1 171.1(6), P—N4 170.9(6), P—N5 171.3(6), N1—N2 137.1(7), N2—N3 125.2(8),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