

Max Schmidt, Gerd Knippschild und Eckart Wilhelm

Notiz zur vereinfachten Darstellung von Cyclododecaschwefel, S₁₂

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 2. August 1967)

Kürzlich konnten wir über die erstmalige Synthese von Cyclododecaschwefel, S₁₂, als einer überraschend stabilen neuen Verbindung von Schwefelatomen mit sich selbst berichten¹⁾, die auch massenspektrometrisch nachweisbar ist²⁾ und deren Struktur³⁾ ihre der Voraussage⁴⁾ klar widersprechende große Beständigkeit leicht verständlich macht. Inzwischen wurde unabhängig von uns aufgrund theoretischer Überlegungen und Berechnungen die Existenzmöglichkeit und — verblüffend genau — auch die Konformation von S₁₂ „vorausgesagt“⁵⁾. Das experimentelle Studium der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses neuen konformativ fixierten Schwefelmoleküls (trotz formal fast unendlich vieler Möglichkeiten für neutrale S_x-Moleküle ist bisher neben dem bei Raumtemperatur thermodynamisch einzig stabilen Cyclooctaschwefel S₈ erst der recht unbeständige Cyclohexaschwefel S₆ als chemisches Individuum charakterisiert worden) verspricht einen vertieften Einblick in die Problematik der Schwefel-Schwefel-Bindung⁶⁾ und darüber hinaus vielleicht ganz allgemein in die Natur von Element-Element-Bindungen bei Atomen mit freien Elektronenpaaren und unbesetzten d-Zuständen. Solche Untersuchungen werden durch eine möglichst einfache Synthese von S₁₂ sicher erleichtert. Die „gezielte Synthese“¹⁾ (Prinzip s. l.c.⁷⁾) ist in diesem Fall präparativ nicht sehr günstig, weil eine saubere Darstellung der reinen Ausgangsmaterialien H₂S₈ und S₄Cl₂ experimentell sehr schwierig ist und große Spezialerfahrung voraussetzt. Die Kenntnis der nach dieser Methode erstmals dargestellten neuen Schwefelmodifikation — besonders ihres eigenartigen Lösungsverhaltens — ermöglichte uns aber jetzt die Ausarbeitung einer wesentlich vereinfachten Arbeitsvorschrift zur Synthese von S₁₂. Zwar ist die Ausbeute dabei geringer als bei Anwendung der theoretisch günstigsten Ausgangsmaterialien, doch bietet die leichte Zugänglichkeit der für diese S₁₂-Synthese benötigten Chemikalien erhebliche Vorteile und ermöglicht ihre Durchführung in jedem normal ausgestatteten Laboratorium. Sie sei deshalb hier kurz beschrieben.

Beschreibung der Versuche

In 250 ccm über P₄O₁₀ getrocknetem Schwefelkohlenstoff werden 65 g käufliches *Dichlordisulfan*, S₂Cl₂ (ca. 0.5 Mol), in weiteren 250 ccm gleich getrocknetem CS₂ 78 g „Rohöl“ (Sulfangemisch H₂S_x der ungefähren Zusammensetzung H₂S₅, das ca. 34% H₂S₄ enthält, leicht aus wäßrigem Natriumpolysulfid und Salzsäure darstellbar⁸⁾) (ca. 0.5 Mol, bez. auf H₂S₅) gelöst. Die beiden Lösungen befinden sich in zwei mit durch Mikroschrauben genau

1) M. Schmidt und E. Wilhelm, *Angew. Chem.* **78**, 1020 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 964 (1966).

2) J. Buchler, *Angew. Chem.* **78**, 1021 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 965 (1966).

3) A. Kutoglu und E. Hellner, *Angew. Chem.* **78**, 1021 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 965 (1966).

4) L. Pauling, *Proc. nat. Acad. Sci. USA* **35**, 495 (1949).

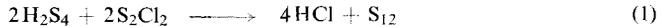
5) F. Tuinstra, *J. chem. Physics* **46**, 2741 (1967).

6) M. Schmidt, *Österr. Chemiker-Ztg.* **64**, 236 (1963).

7) M. Schmidt und E. Wilhelm, *Inorganic Nuclear Chem. Letters* **1**, 39 (1965).

8) F. Fehér, W. Laue und G. Winkhaus, *Z. anorg. allg. Chem.* **288**, 113 (1956).

einstellbaren Glasventilen versehenen Tropftrichtern durch Schlißverbindung auf einem 2-*l*-Drehhalskolben. Dessen mittlerer Hals trägt bei magnetischer Rührung zur Gasableitung nur ein mit Silicagel gefülltes Trockenrohr, bei KPG-Rührung einen Anschütz-Aufsatz mit Rührwelle und darunter abgezweigtem Trockenrohr. Im Kolben sind 1000 ccm über Na-Draht abdestillierter Diäthyläther vorgelegt. Die beiden Lösungen werden unter gutem Rühren bei Raumtemp. ganz gleichmäßig im Verlauf von 6 Stdn. eingetropft. Danach wird noch ca. 12 Stdn. weitergerührt. Nach der „Idealgleichung“



ist dabei aus dem Sulfangemisch und Dichlordisulfan neben viel polymerem Schwefel, hochpolymeren Sulfanen und Chlorsulfanen sowie löslichem S_8 , S_6 und wohl auch weiteren niedermolekularen Schwefelformen⁷⁾ etwas S_{12} entstanden.

Das flüssige Reaktionsgemisch wird vom schmierig-festen Niederschlag dekantiert. Dieser wird 3 mal mit je 500 ccm schwach siedendem (Rückfluß!), trockenem Schwefelkohlenstoff extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Rotavapor soweit eingengt, bis neben ausgefallenem *Cyclododecascwefel* nur noch ein öliges Rückstand verbleibt. Dieser wird vorsichtig dekantiert und der zurückbleibende Festkörper aus ~ 1500 ccm trockenem CS_2 umkristallisiert. Die Mutterlauge wird im Rotavapor auf ~ 100 ccm eingengt. S_{12} fällt dabei zunächst in Form farbloser quadratischer Kristallblättchen mit einer kreisförmigen Einbuchtung in der Mitte an (Kantenlänge 5–10 mm), die etwas Lösungsmittel festhalten. Diese verwitern unter Abgabe des Schwefelkohlenstoffs sehr rasch und hinterlassen hellgelben feinkristallinen *Cyclododecascwefel* vom Schmp. $136-141^\circ$ (Zers.). Die reinste, orthorhombisch kristallisierende³⁾ S_{12} -Form vom Zers.-P. 148° ¹⁾ wird daraus durch vorsichtiges Umkristallisieren aus sehr viel trockenem Benzol (Abkühlen in Dewar-Gefäßen über 10–20 Stdn.) in Form fast farbloser Einkristalle (rechteckige Nadeln) erhalten. Diese Reinigung ist jedoch für die weiteren Untersuchungen von S_{12} (abgesehen von der Röntgenstrukturbestimmung) in der Regel nicht erforderlich.

Ausb. 4.5 g (12%, bez. auf die „Idealgleichung“ (1), 4.2%, bez. auf die gesamte Menge Sulfan H_2S_x).

[349/67]

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968 – Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe, Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 – Fernsprecher Sammelnummer 3635 Fernschreiber 465516 vchwh d – Telegrammadresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. – Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Preis jährlich DM 330. – zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30. – (In diesen Preisen sind 5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. – Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. – Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. –

Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. und Bad Homburg v. d. H.