

Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen, 27¹⁾

Röntgenstrukturanalyse von Cyclooctaschwefeloxid

Peter Luger^{*)}, Hans Bradaczek^{*)}, Ralf Steudel^{**)*)} und Michael Rebsch^{**)*)}

Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin,

D-1000 Berlin 33, Takustraße 6^{*)}, und

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,

D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135^{**)*)}

Eingegangen am 20. Mai 1975

Cyclooctaschwefeloxid, S₈O, kristallisiert in einem Molekülgitter der Raumgruppe *Pca*2₁ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle und starken intermolekularen S...O-Wechselwirkungen. Gitterkonstanten: *a* = 13.197, *b* = 7.973, *c* = 8.096 Å. Die Moleküle befinden sich auf allgemeinen Positionen und bestehen aus kronenförmigen S₈-Ringen mit SS-Abständen zwischen 2.00 und 2.20 Å und axial gebundenen O-Atomen mit dem SO-Abstand 1.483 Å. Die ungefähre Molekülsymmetrie ist C_s.

Sulfur Oxygen Compounds, 27¹⁾

X-Ray Structure of Cyclooctasulfur Oxide

S₈O crystallizes in a molecular lattice of space group *Pca*2₁ with 4 molecules on general positions in the unit cell with dimensions *a* = 13.197, *b* = 7.973, *c* = 8.096 Å. The molecules which exhibit a strong intermolecular S...O interaction consist of crown shaped S₈ rings with axially bonded O atoms. The SS distances vary between 2.00 and 2.20 Å, the SO distance is 1.483 Å. The approximate molecular symmetry is C_s.

S₈O kann aus Thionylchlorid und Rohsulfan (H₂S_n) oder durch Oxidation von S₈ mit Trifluorperessigsäure dargestellt werden²⁻⁵⁾. Es kristallisiert aus CS₂ beim Abkühlen in gelben Nadeln, die sich bei 25°C langsam in SO₂ und Schwefel zersetzen. Informationen über die Molekülstruktur wurden zuerst aus dem IR-Spektrum erhalten^{2,4)}, wonach das O-Atom Bestandteil einer Gruppe —S—SO—S— sein mußte. Verbindungen mit diesem Strukturelement sind seit etwa 10 Jahren bekannt⁵⁾, jedoch wurden bisher keine Strukturanalysen angefertigt. Die Röntgenstrukturanalyse von S₈O liefert daher erstmals strukturelle Informationen über Verbindungen dieser Art.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

S₈O kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe *Pca*2₁ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Folgende Kristalldaten wurden ermittelt:

¹⁾ 26. Mitteil.: R. Steudel und F. Rose, Z. Naturforsch., im Druck.

²⁾ R. Steudel und M. Rebsch, Angew. Chem. 84, 344 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 302 (1972).

³⁾ R. Steudel und J. Latte, Angew. Chem. 86, 648 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 603 (1974).

⁴⁾ R. Steudel und M. Rebsch, J. Mol. Spectrosc. 51, 334 (1974).

⁵⁾ Literaturübersicht siehe R. Steudel und M. Rebsch, Z. Anorg. Allg. Chem. 413, 252 (1975).

Gitterkonstanten: $a = 13.197(3)$, $b = 7.973(5)$, $c = 8.096(3)$ Å, Zellvolumen: $V = 852$ Å³, Röntgendichte $\rho_x = 2.11$, gemessene Dichte $\rho_{exp} = 2.13$ g/cm³, linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 19.2$ cm⁻¹ für Mo_{K α} -Strahlung.

Mit einem automatischen Siemens-Einkristalldiffraktometer wurden 1008 Reflexe im Θ -Bereich 3–27° mit Zr-gefilterter Mo_{K α} -Strahlung gemessen. 128 Reflexe, deren Intensität weniger als das Doppelte des statistischen Fehlers betrug, wurden als unbeobachtet eingestuft.

Da die Messung bei nur etwas reduzierter Raumtemperatur (10°C) ausgeführt wurde, konnte eine langsame Zersetzung der Kristalle nicht verhindert werden. Die Abnahme der Intensität wurde an zwei Referenzreflexen überprüft, und bei Intensitätsabfall auf 70% wurde der Kristall ausgewechselt. Insgesamt wurden drei Kristalle vermessen. Die verschiedenen Kristallgrößen wurden durch Skalierung der Intensitäten nach den Referenzreflexen berücksichtigt. Neben der üblichen Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden die Daten auch für Absorption korrigiert.

Das Phasenproblem wurde nach der Tangensformel⁶⁾ gelöst, die Struktur wurde mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Sämtliche kristallographischen Berechnungen wurden mit dem Programmsystem XRAY 72⁷⁾ vorgenommen. Nach Konvergenz aller Parameter betrug der endgültige R -Wert $[R = (\sum_k ||F_k^o| - |F_k^c||) / \sum_k |F_k^c|]$ 5.0%.

Ergebnisse⁸⁾

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die Molekülgestalt und den Aufbau des Gitters. In Tab. 1 sind die Atomparameter zusammengestellt. Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren kann auf Wunsch von den Verfassern erhalten werden. Sämtliche geometrische Daten (Abstände, Valenz- und Diederwinkel) sind in den Tabellen 2–5 angegeben.

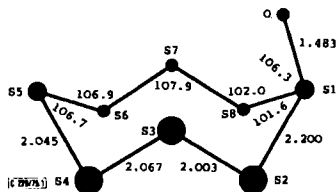


Abb. 1. Struktur des Moleküls S₈O und Numerierung der Atome. Die Kernabstände (in Å) und Valenzwinkel (in Grad) sind Mittelwerte unter Annahme perfekter C_s-Symmetrie

Die S₈O-Moleküle enthalten gewellte S₈-Ringe mit je 4 Atomen in einer Ebene. Die Ausgleichsebene durch S1, S3, S5 und S7 ($\sigma = 0.12$ Å) bildet mit der Ausgleichsebene durch S2, S4, S6 und S8 ($\sigma = 0.08$ Å) einen Winkel von 2.5°. Das O-Atom ist in axialer Position an einem S-Atom gebunden. Die ungefähre Molekülsymmetrie ist danach C_s, obwohl einige äquivalente Abstände und vor allem Winkel um mehr als die Standardabweichung voneinander verschieden sind.

⁶⁾ J. Karle und H. Hauptman, Acta Crystallogr. 9, 635 (1956).

⁷⁾ Vorläufige Mittel.: R. Stuedel, P. Luger, H. Bradaczek und M. Rebsch, Angew. Chem. 85, 452 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 423 (1973).

⁸⁾ X-RAY-System-Version of June 1972. Technical Report TR-192, University of Maryland 1972.

Tab. 1. Atomparameter nach Abschluß der Verfeinerungen (Standardabweichungen in Klammern). Die Koordinaten sind in Vielfachen von a , b und c gegeben, die U_{ij} beziehen sich auf den anisotropen Temperaturfaktor

$$f_s = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^2h^2 + U_{22}b^2k^2 + U_{33}c^2l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl)]$$

Atom	x	y	z	$10^2 \cdot U_{11}$	$10^2 \cdot U_{22}$	$10^2 \cdot U_{33}$	$10^2 \cdot U_{12}$	$10^2 \cdot U_{13}$	$10^2 \cdot U_{23}$
S 1	0,2660 (2)	0,6887 (3)	0,3431 (-)	2,6 (1)	3,5 (1)	2,8 (1)	-0,3 (1)	-0,4 (1)	0,3 (1)
S 2	0,3561 (2)	0,5208 (4)	0,5008 (6)	3,5 (1)	4,2 (2)	3,6 (2)	0,5 (1)	0,8 (1)	1,4 (1)
S 3	0,4777 (2)	0,4751 (3)	0,3602 (5)	3,7 (1)	3,0 (1)	3,6 (2)	0,3 (1)	0,6 (1)	-0,4 (1)
S 4	0,5904 (2)	0,6411 (4)	0,4257 (6)	3,1 (1)	4,4 (2)	3,8 (2)	0,3 (1)	-0,5 (1)	0,1 (1)
S 5	0,5912 (2)	0,8224 (4)	0,2466 (6)	3,9 (2)	3,6 (1)	3,5 (2)	-0,2 (1)	1,1 (1)	-0,3 (1)
S 6	0,5300 (2)	1,0328 (3)	0,3502 (6)	3,3 (1)	3,4 (1)	3,9 (2)	-0,6 (1)	0,2 (1)	-0,8 (1)
S 7	0,3793 (2)	1,0460 (4)	0,2791 (5)	3,5 (1)	3,5 (1)	3,5 (2)	-0,4 (1)	-0,3 (1)	-0,6 (1)
S 8	0,2971 (2)	0,9345 (4)	0,4559 (5)	3,3 (1)	3,4 (1)	3,2 (1)	-0,0 (1)	0,5 (1)	-0,3 (1)
O 1	0,3166 (7)	0,6895 (12)	0,1796 (11)	5,0 (5)	5,9 (6)	2,3 (4)	-0,5 (5)	0,8 (4)	-0,5 (4)

[297/714/23]

Tab. 2. Intramolekulare Abstände (in Å) zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn (Standardabweichungen in Klammern)

S 1 - O 1	1,483 (9)	S 4 - S 5	2,048 (6)
S 2	2,199 (4)	S 6	3,281 (4)
S 8	2,201 (4)		
S 7	3,259 (4)	S 5 - S 6	2,042 (5)
S 3	3,275 (4)	S 7	3,327 (4)
S 2 - S 3	2,001 (5)	S 6 - S 7	2,073 (4)
S 4	3,295 (4)	S 8	3,285 (4)
S 3 - S 4	2,061 (4)	S 7 - S 8	2,004 (5)
S 5	3,280 (4)		
		O 1 - S 2	2,974 (10)
		S 8	2,981 (10)
		S 3	3,095 (10)
		S 7	3,068 (10)

[297/714/23]

Tab. 3. Intermolekulare Abstände < 3,6 Å

Atom 1	Atom 2	Abstand in Å	Symmetrieoperation für Atom 2
S 3	S 6	3,594 (4)	$x, -1+y, z$
S 5	S 8	3,387 (5)	$1-x, 2-y, -1/2+z$
S 2	S 5	3,454 (5)	$1-x, 1-y, 1/2+z$
S 4	O 1	3,561 (10)	$1-x, 1-y, 1/2+z$
S 1	O 1	2,935 (9)	$1/2-x, y, 1/2+z$
S 2	O 1	3,017 (10)	$1/2-x, y, 1/2+z$
S 8	O 1	3,058 (10)	$1/2-x, y, 1/2+z$
S 1	S 2	3,474 (4)	$1/2-x, y, -1/2+z$
S 1	S 4	3,568 (4)	$-1/2+x, 1-y, z$

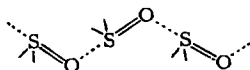
Tab. 5. Diederwinkel im S_8 -Ring von S_8O in Grad. Die Vorzeichen entsprechen der Konvention von Klyne und Prelog⁹⁾

O 1 - S 1 - S 2	106,1 (4)	S 3 - S 4 - S 5	105,9 (2)	S 1 - S 2 - S 3 - S 4	95,0	S 5 - S 6 - S 7 - S 8	93,2
O 1 - S 1 - S 8	106,4 (4)	S 4 - S 5 - S 6	106,7 (3)	S 2 - S 3 - S 4 - S 5	-102,1	S 6 - S 7 - S 8 - S 1	-101,7
S 2 - S 1 - S 8	101,6 (1)	S 5 - S 6 - S 7	107,9 (2)	S 3 - S 4 - S 5 - S 6	107,0	S 7 - S 8 - S 1 - S 2	111,5
S 1 - S 2 - S 3	102,4 (2)	S 6 - S 7 - S 8	107,4 (2)	S 4 - S 5 - S 6 - S 7	-98,8	S 8 - S 1 - S 2 - S 3	-102,4
S 2 - S 3 - S 4	108,4 (2)	S 7 - S 8 - S 1	101,5 (2)				

[297/714/23]

Tab. 4. Valenzwinkel in Grad

Die in Abb. 2 erkennbare intermolekulare Wechselwirkung von je zwei der vier Moleküle einer Elementarzelle äußert sich in einem kurzen intermolekularen SO-Abstand (vgl. Tab. 3). Die SO-Gruppen aller miteinander in Wechselwirkung stehenden Moleküle liegen praktisch in einer Ebene (Diederwinkel $S1-O1 \cdots S1-O1$: $-4,7^\circ$ und $O1 \cdots S1-O1 \cdots S1$: $-176,1^\circ$). Die Valenzwinkel in den von den Thionylgruppen gebildeten Zick-Zack-Ketten betragen $O1-S1 \cdots O1$: $175,0(4)^\circ$ und $S1-O1 \cdots S1$: $131,4(5)^\circ$.



⁹⁾ P. Luger, FORTRAN-Programm TORSIG zur Berechnung von Torsionswinkeln einschließlich Vorzeichen nach der Konvention von Klyne und Prelog (Experientia 16, 521 (1960)), 1973, unveröffentl.

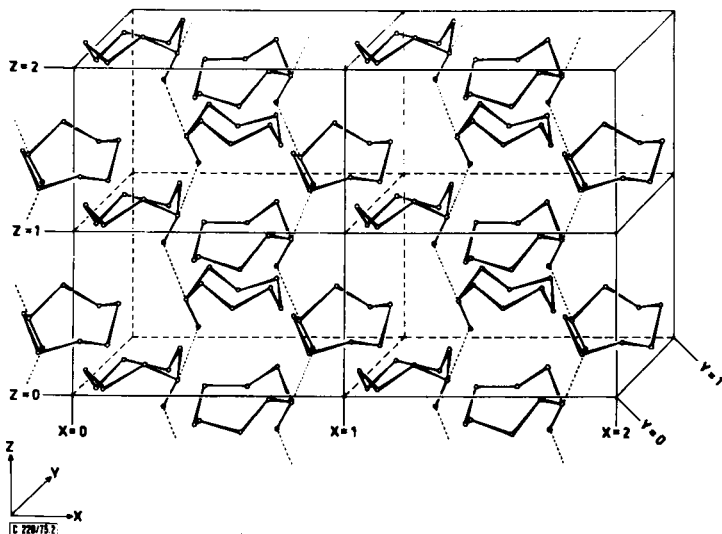
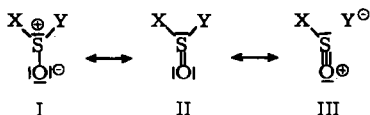


Abb. 2. Aufbau des Kristallgitters von S_8O . Eine Elementarzelle enthält vier Moleküle

Diskussion

Obwohl der S_8 -Ring im S_8O dem des rhombischen Schwefels darin ähnelt, daß die Atome abwechselnd in zwei zueinander parallelen Ebenen liegen, sind die SS-Abstände im S_8O im Gegensatz zum S_8 sehr stark differenziert, und zwar stärker als in irgendeinem anderen Molekül mit kumulierten SS-Bindungen. Die maximale Abstandsdivergenz beträgt 10%. Unter dem Einfluß des O-Atoms werden die unmittelbar benachbarten SS-Bindungen vom Normalwert 2.06 Å im S_8 ¹⁰⁾ auf 2.20 Å verlängert. Einen ähnlichen Effekt beobachtet man auch bei anderen Verbindungen, die eine SS-Bindung benachbart zu einer SO-Bindung enthalten¹¹⁾, etwa beim $S_2O_4^{2-}$ ($d_{SS} = 2.39$ Å), $S_2O_3^{2-}$ (2.21 Å), $S_2O_6^{2-}$ (2.15 Å), bei Sulfoxiden $R-S-SO_2-R$ (2.05–2.10 Å) sowie bei Polythionationen $S_nO_6^{2-}$ (2.11–2.12 Å). Als Ursache dieser Bindungsschwächung kann man bei all diesen Systemen eine Delokalisierung freier Elektronenpaare des oder der O-Atome in ein Molekülorbital, das bezüglich der SS-Bindung antibindend ist, annehmen (Grenzstruktur III):



Zwar ist eine detaillierte MO-Betrachtung bisher nur beim $S_2O_4^{2-}$ angestellt worden^{12,13)}, jedoch konnte die durch den diskutierten Effekt verursachte Verstärkung der SO-Bindung sowohl beim $SOCl_2$ als auch beim Strukturelement $-S_3O-$ infrarotspek-

¹⁰⁾ A. Caron und J. Donohue, *Acta Crystallogr.* **18**, 562 (1965).

¹¹⁾ Literaturübersicht bei R. Steudel, *Angew. Chem.* **87**, 683 (1975).

¹²⁾ R. D. Brown und R. D. Harcourt, *Aust. J. Chem.* **16**, 737 (1963).

¹³⁾ R. D. Harcourt, *Theor. Chim. Acta* **3**, 194 (1965).

troskopisch nachgewiesen werden¹⁴⁾. Auch beim SOCl_2 ist der S-Cl -Abstand (2.08 Å) größer als beim SCl_2 (2.01 Å)¹⁵⁾, und die SO -Bindung ist entsprechend verstärkt¹⁴⁾.

Die Bindungen zwischen den Atompaaaren S_2-S_3 und S_7-S_8 im S_8O sind kürzer als einer Einfachbindung entspricht. Dafür ist bereits anlässlich der Normalkoordinatenanalyse¹⁶⁾ die starke Bindungswechselwirkung verantwortlich gemacht worden, die durch die ungewöhnlich große Kraftkonstante $f_{rr} = 0.6 \text{ mdyn/Å}$ beschrieben wird und die eine charakteristische Eigenschaft kumulierter SS -Bindungen darstellt. Diese Wechselwirkung führt zu dem für Schwefelketten typischen Alternieren der Kernabstände. Auch die Valenz- und Torsionswinkel sind im S_8 -Ring von S_8O sehr viel stärker differenziert als im S_8 , jedoch stimmen die Mittelwerte nahezu überein (S_8O : $\bar{\alpha} = 105.2^\circ$, $\bar{\tau} = 101.4^\circ$, S_8 ¹⁰⁾: $\alpha = 108.0^\circ$, $\tau = 98.8^\circ$).

Das O-Atom von S_8O befindet sich in axialer Position. Diese Stellung ist auch bei einigen cyclischen Bis-Organylsulfoxiden¹⁷⁾ gegenüber der äquatorialen Lage bevorzugt. Beim trimeren Schwefeltrioxid S_3O_9 ¹⁸⁾, das einen S_3O_3 -Ring mit zwei *exo*-ständigen O-Atomen an jedem S-Atom enthält, sind die axialen SO -Bindungen mit 1.37 Å wesentlich stärker als die äquatorialen (1.43 Å). Obwohl es danach wahrscheinlich ist, daß S_8O in der nachgewiesenen Form stabiler ist als mit äquatorialem O-Atom, ist die Frage zu prüfen, ob das axiale Isomere nicht durch die intermolekulare $\text{S} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkung im Kristall stabilisiert wird. In diesem Falle sollte beim Lösen in CS_2 Isomerisierung eintreten. Nun beobachtet man dabei tatsächlich eine starke Verschiebung der SO -Valenzschwingung von 1085 im festen nach 1130 cm^{-1} im gelösten Zustand^{2,4)}, während Bis-Organyltrisulfanoxide $\text{R}_2\text{S}_3\text{O}$ eine wesentlich kleinere Verschiebung aufweisen¹⁴⁾. Diesen Befund könnte man in Analogie zu Beobachtungen an substituierten Trimethylsulfiten¹⁹⁾, bei denen das axiale Isomere eine um etwa 40 cm^{-1} niedrigere SO -Valenzschwingung aufweist als das äquatoriale, mit einer Isomerisierung deuten. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß die intermolekulare $\text{S} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkung für die Wellenzahldifferenz verantwortlich ist, zumal die Aufspaltung sowohl der SO -Valenz- als auch der beiden SO -Deformationschwingungen im festen S_8O auf die Stärke dieser Wechselwirkung hinweisen. Daher besitzt das S_8O -Molekül wahrscheinlich auch in Lösung die im Kristall nachgewiesene Molekülstruktur. Eine Entscheidung über die Struktur in Lösung kann eventuell durch Messung des Dipolmomentes erreicht werden, da CNDO/2-Rechnungen gezeigt haben²⁰⁾, daß das axiale Isomere ein wesentlich kleineres Dipolmoment (0.6 D) besitzt als das äquatoriale (1.5 D). Diese Rechnungen ergaben für das axiale Isomere eine etwas geringere Energie als für die alternative Konformation.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie* und dem *Senator für Wirtschaft des Landes Berlin* für die finanzielle Förderung unserer Untersuchungen.

¹⁴⁾ R. Steudel, Z. Naturforsch. **25 B**, 156 (1970).

¹⁵⁾ Literaturübersicht bei P. Laur in Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry (Herausg. A. Senning), Bd. 3, S. 178, M. Dekker, New York 1972.

¹⁶⁾ R. Steudel, Spectrochim. Acta **31 A**, 1065 (1975).

¹⁷⁾ Siehe l. c.¹⁵⁾, S. 201–209.

¹⁸⁾ W. S. McDonald und D. W. J. Cruickshank, Acta Crystallogr. **22**, 48 (1967).

¹⁹⁾ H. F. van Woerden und E. Havinga, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **86**, 341 (1967).

²⁰⁾ Unveröffentl. Ergebnisse von H. Bock und B. Solouki, 1975.