

Schwefel-Verbindungen, 47¹⁾

Kristall- und Molekülstruktur von 1,3-Bis(4-chlorphenyl)trisulfan-2-oxid, $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{S}_3\text{O}$

Ralf Steudel*, Peter Luger** und Hans Bradaczek**

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin*,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, und

Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin**,
Takustr. 6, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 7. Januar 1977

$(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{S}_3\text{O}$ kristallisiert in einem monoklinen Molekülgitter der Raumgruppe *Cc* mit 4 Molekülen in der Elementarzelle und ohne nennenswerte intermolekulare Wechselwirkungen. Die Molekülsymmetrie ist annähernd C_s , die wichtigsten Kernabstände sind: $d_{\text{SS}} = 2.125$, $d_{\text{SO}} = 1.449$ und $d_{\text{CS}} = 1.780$ Å. Die S_3O -Gruppe besitzt eine ähnliche Geometrie wie Thionylchlorid, jedoch sind die Torsionswinkel CSSS mit 176.8° ungewöhnlich groß, was auf die Wechselwirkung des O-Atoms mit den Substituenten und auf Packungseffekte im Gitter zurückgeführt wird. IR- und Raman-Spektren zeigen, daß in Lösung zwei Konformationsisomere vorliegen.

Sulfur Compounds, 47¹⁾

Crystal and Molecular Structure of 1,3-Bis(4-chlorophenyl)trisulfane 2-Oxide, $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{S}_3\text{O}$

$(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{S}_3\text{O}$ crystallizes in a molecular lattice of space group *Cc* with 4 molecules in the monoclinic unit cell without strong intermolecular interactions. The molecular symmetry is approximately C_s , the most important bond lengths are $d_{\text{SS}} = 2.125$, $d_{\text{SO}} = 1.449$, and $d_{\text{CS}} = 1.780$ Å. The central S_3O unit resembles the thionyl chloride molecule but the two dihedral angles CSSS are unusually large (176.8°), which is rationalized by substituent interaction with the oxygen atom as well as by packing effects. In solution two conformational isomers exist as shown by vibrational spectra.

1,3-Bis(organyl)trisulfan-2-oxide sind Verbindungen der allgemeinen Formel R-S-SO-S-R , die seit fast zwei Jahrzehnten bekannt sind²⁻⁸⁾ und die bisher

¹⁾ 46. Mitteil.: R. Steudel und H.-J. Mäusle, *Angew. Chem.* **89**, 114 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 112 (1977).

²⁾ *Standard Oil Co., Indiana* (Erf. W. F. Wolff), U. S. Patente 3015670 (31. 3. 58) und 3071505 (1. 1. 63) [*C. A.* **56**, 15366c (1962) und **58**, 11221a (1963)].

³⁾ H. E. Simmons, R. D. Vest, D. C. Blomstrom, J. R. Roland und T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4746 (1962).

⁴⁾ P. W. Schenk, R. Steudel und J. Bilal, *Angew. Chem.* **78**, 717 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 673 (1966); *Z. Anorg. Allg. Chem.* **353**, 250 (1967).

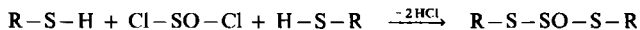
⁵⁾ L. Field und W. B. Lacefield, *J. Org. Chem.* **31**, 3555 (1966).

⁶⁾ R. Steudel und G. Scheller, *Z. Naturforsch., Teil B* **24**, 351 (1969).

⁷⁾ K. Steinle und M. Schmidt, *Z. Naturforsch., Teil B* **27**, 83 (1972).

⁸⁾ S. Motoki und H. Satsumabayashi, *J. Org. Chem.* **38**, 3654 (1973).

nur durch Kondensation von Thionylchlorid mit Thiolen bzw. deren Salzen dargestellt werden können^{9,10)}:



Obwohl inzwischen mindestens 27 derartige Verbindungen bekannt sind und einige Derivate wegen ihrer pestiziden²⁾ und bakterio-statischen¹¹⁾ Eigenschaften praktische Bedeutung erlangen könnten, wurde bisher in keinem Falle die Molekülstruktur bestimmt. Da die Verbindungen andererseits auch wegen ihrer Verwandtschaft mit den kürzlich dargestellten Schwefeloxiden S₇O und S₈O interessant sind, haben wir am 1,3-Bis-(4-chlorphenyl)trisulfan-2-oxid, (p-ClC₆H₄)₂S₃O (1), das zu den beständigsten und am besten kristallisierenden Trisulfanoxiden gehört^{5,6)}, eine Einkristallröntgenstruktur-analyse durchgeführt.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die wichtigsten kristallographischen Daten lauten: Gitterkonstanten $a = 25.710(6)$, $b = 4.868(3)$, $c = 11.641(4)$ Å, $\beta = 105.16(2)^\circ$; Zellvolumen $V = 1406$ Å³, Röntgendichte $\rho_x = 1.62$ g · cm⁻³, gemessene Dichte $\rho_{\text{exp}} = 1.57$ g · cm⁻³; linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 8.7$ cm⁻¹ für Mo-K α -Strahlung.

Mit einem automatischen Siemens-Einkristalldiffraktometer wurden die Beugungsintensitäten von 1223 unabhängigen Reflexen in einem θ -Bereich von 3–25° mit Zr-gefilterter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.7107$ Å) gemessen. 69 Reflexe wurden als unbeobachtet eingestuft, da ihre Intensitäten kleiner als die doppelten statistischen Fehler waren. Auf die Intensitätsdaten wurden die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen angewendet. Auf eine Absorptionskorrektur wurde wegen des kleinen Wertes von μ verzichtet.

Die aus Filmaufnahmen ermittelten Auslöschungen hkl für $h+k = 2n+1$ und $h0l$ für $l = 2n+1$ sowie monokline Intensitätssymmetrie ließen auf die beiden Raumgruppen Cc oder C2/c schließen. Bei 4 Molekülen in der Elementarzelle mußte im Falle von C2/c allerdings das Molekül ein Symmetrieelement der Raumgruppe, in diesem Falle die zweizählige Achse, enthalten. Die aus den Intensitätsdaten berechnete Verteilung der E-Werte wies deutlich auf das Vorliegen eines Symmetriezentrums, also auf C2/c hin. Auch die Phasenbestimmung mit dem Programm MULTAN¹²⁾ gelang in dieser Raumgruppe. Bei dieser Lösung wurde allerdings für das Sauerstoffatom eine nicht auf der zweizähligen Achse liegende Position ermittelt, so daß aus Symmetriegründen das mittlere Schwefelatom zwei Sauerstoffatome gebunden hatte. Da dieses Ergebnis chemisch nicht zu vertreten war, mußte die Raumgruppensymmetrie auf Cc erniedrigt werden.

Bei der Verfeinerung der Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden jedoch in dieser Raumgruppe für die Benzolringe unwahrscheinliche Kernabstände und Valenzwinkel erhalten, die wir darauf zurückführen, daß tatsächlich eine nur vom Sauerstoff nicht eingenommene zweizählige Symmetrie vorliegt, die bei der Verfeinerung in Cc aber unberücksichtigt blieb. Daher wurde eine neue Verfeinerung gerechnet, bei der die zweizählige Achse für das Molekül mit Ausnahme des Sauerstoffs erzwungen wurde. Hierzu wurde die „constraint technique“ im

⁹⁾ Bei der Oxidation von Trisulfanen zu Sulfanoxiden entstehen Trisulfan-1-oxide R-SO-S-S-R; s. R. Steudel und J. Latte, Chem. Ber. 110, 423 (1977); B. Milligan und J. M. Swan, J. Chem. Soc. 1965, 2901.

¹⁰⁾ Da sich das Zwischenprodukt R-S-SO-Cl isolieren läßt, konnten auch unsymmetrisch substituierte Derivate RR'S₃O dargestellt werden^{5,6)}.

¹¹⁾ R. Steudel und J. Latte, unveröffentlicht (J. Latte, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1975).

¹²⁾ P. Main, M. Wolfson und R. Germain, MULTAN – a Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures, Univ. of York 1971.

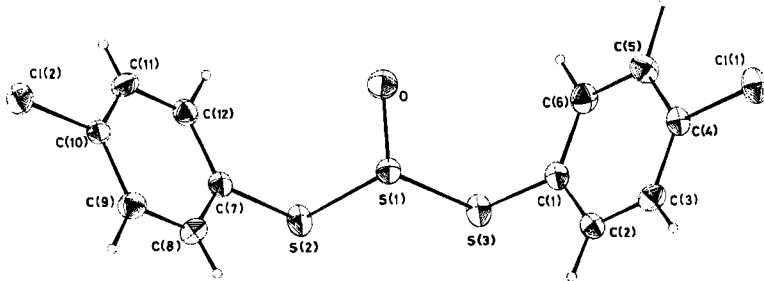
Tab. 1. Atomparameter (Standardabweichungen in Klammern). Die Temperaturfaktoren sind gegeben durch
 $T_{\text{anis}} = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl)]$
 $T_{\text{iso}} = \exp[-2\pi^2 \cdot U(2 \sin \theta/\lambda)^2]$

Atom	x	y	z	$10^2 \cdot U_{11} \cdot U$ oder $10^2 \cdot U$	$10^2 \cdot U_{22}$	$10^2 \cdot U_{33}$	$10^2 \cdot U_{12}$	$10^2 \cdot U_{13}$	$10^2 \cdot U_{23}$
S1	0.0000(-)	.8527(4)	.7500(-)	4.6(1)	2.6(1)	4.8(1)	0.0(-)	.7(1)	0.0(-)
S2	-.0513(1)	1.1578(5)	.6492(3)	6.0(2)	2.8(2)	6.1(2)	-.0(1)	-.5(1)	.3(1)
S3	.0513(1)	1.1578(5)	.8508(3)	6.0(2)	2.8(2)	6.1(2)	.0(1)	-.5(1)	-.3(1)
C11	.2161(1)	.3112(6)	1.1466(3)	6.5(2)	4.8(2)	6.3(2)	1.7(1)	-.1(1)	-.0(1)
C12	-.2161(1)	.3112(6)	.3534(3)	6.5(2)	4.8(2)	6.3(2)	-1.7(1)	-.1(1)	.0(1)
C1	.0984(4)	.916(2)	.9331(8)	4.7(5)	2.9(6)	4.6(5)	.1(4)	.4(4)	-.4(4)
C2	.1425(4)	.840(2)	.8953(9)	4.8(5)	5.8(7)	3.9(5)	-.2(5)	.9(4)	.1(5)
C3	.1780(4)	.649(2)	.9594(9)	4.1(6)	5.5(7)	5.9(6)	.4(5)	2.2(5)	-.6(5)
C4	.1703(4)	.547(2)	1.0627(9)	4.5(5)	3.2(6)	4.5(5)	.8(4)	.4(4)	-.5(4)
C5	.1263(5)	.622(3)	1.104(1)	6.1(7)	5.3(7)	5.2(6)	1.2(6)	1.7(5)	.4(5)
C6	.0909(4)	.809(3)	1.038(1)	4.6(6)	5.7(7)	6.0(7)	1.0(5)	1.5(5)	-.1(6)
C7	-.0984(4)	.916(2)	.5669(8)	4.7(5)	2.9(6)	4.6(5)	-.1(4)	.4(4)	.4(4)
C8	-.1425(4)	.840(2)	.6047(9)	4.8(5)	5.8(7)	3.9(5)	.2(5)	.9(4)	-.1(5)
C9	-.1780(4)	.649(2)	.5406(9)	4.1(6)	5.5(7)	5.9(6)	-.4(5)	2.2(5)	.6(5)
C10	-.1703(4)	.547(2)	.4373(9)	4.5(5)	3.2(6)	4.5(5)	-.8(4)	.4(4)	.5(4)
C11	-.1263(5)	.622(3)	.396(1)	6.1(7)	5.3(7)	5.2(6)	-1.2(6)	1.7(5)	-.4(5)
C12	-.0909(4)	.809(3)	.462(1)	4.6(6)	5.7(7)	6.0(7)	-1.0(5)	1.5(5)	.1(6)
O	-.0288(3)	.716(2)	.8253(7)	6.8(5)	3.9(4)	7.3(5)	-.5(4)	1.4(4)	1.0(4)
H2	.147(2)	.89(1)	.820(6)	1(3)					
H3	.204(3)	.62(1)	.939(6)	6(3)					
H5	.117(4)	.54(2)	1.193(9)	5(5)					
H6	.061(5)	.82(3)	1.06(1)	7(6)					
H8	-.147(2)	.89(1)	.681(6)	1(3)					
H9	-.204(3)	.62(1)	.561(6)	6(3)					
H11	-.117(4)	.54(2)	.307(9)	5(5)					
H12	-.061(5)	.82(3)	.44(1)	7(7)					

Programm CRYLSQ des X-RAY 72-Programmsystems¹³⁾ angewandt. Schwefel, Kohlenstoff und Sauerstoff wurden anisotrope Temperaturfaktoren, den aus Differenzsynthesen bestimmten Wasserstoffatomen isotrope Temperaturfaktoren zugewiesen. Mit diesem Modell, das bei einem R -Wert [$R = (\sum ||F_h^o| - |F_h^c||) / \sum |F_h^o|$] von 0.058 konvergierte, wurden chemisch plausible Ergebnisse erhalten.^h

Ergebnisse und Diskussion

Tab. 1 enthält die Atomparameter und die Abb. zeigt die Struktur des Moleküls¹⁴⁾ sowie die Numerierung der Atome. Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturparameter kann auf Wunsch von den Autoren erhalten werden. Sämtliche geometrischen Daten (Abstände, Valenz- und Torsionswinkel sind in Tab. 2 und 3 angegeben.



C 2/772.1

Abb.: Struktur des Moleküls $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{S}_3\text{O}$ und Numerierung der Atome. Die H-Atome besitzen die gleichen Nummern wie die C-Atome, an die sie gebunden sind

Tab. 2. Intramolekulare Abstände (in Å) und intermolekulare Kontakte des Sauerstoffatoms (< 3.3 Å)

S(1)–O	1.449(9)	C(5)–C(6)	1.37(2)	Kontakte:	
S(1)–S(3)	2.125(3)	C(6)–C(1)	1.38(2)	O–C(11)	3.28
S(3)–C(1)	1.780(9)	C(4)–Cl	1.75(1)	O–H(11)	2.55
C(1)–C(2)	1.37(2)	C(2)–H(2)	0.95(7)	O–H(8)	3.18
C(2)–C(3)	1.38(1)	C(3)–H(3)	0.79(8)		
C(3)–C(4)	1.36(2)	C(5)–H(5)	1.2(1)		
C(4)–C(5)	1.39(2)	C(6)–H(6)	0.9(1)		

Tab. 3. Valenz- und Torsionswinkel (in Grad)

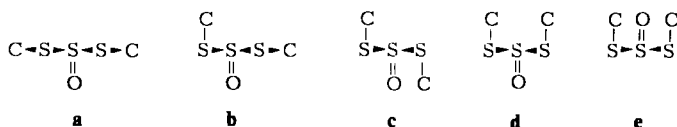
O–S(1)–S(3)	109.2(3)	C(3)–C(4)–C(5)	121.8(9)	C(1)–S(3)–S(1)–S(2)	–176.8(4)
O–S(1)–S(2)	108.3(3)	C(3)–C(4)–Cl	120.0(9)	C(6)–C(1)–S(3)–S(1)	–88.5(8)
S(2)–S(1)–S(3)	91.3(1)	C(4)–C(5)–C(6)	118(1)	C(1)–S(3)–S(1)–O	73.3(3)
S(1)–S(3)–C(1)	94.1(3)	C(5)–C(6)–C(1)	121(1)	C(2)–C(1)–S(3)–S(1)	93.1(8)
S(3)–C(1)–C(2)	120.6(8)	C(6)–C(1)–C(2)	120.0(9)		
S(3)–C(1)–C(6)	119.4(8)	C(1)–C(2)–H(2)	123(4)		
C(1)–C(2)–C(3)	120(1)	C(2)–C(3)–H(3)	118(5)		
C(2)–C(3)–C(4)	120(1)	C(4)–C(5)–H(5)	125(5)		
		C(5)–C(6)–H(6)	112(8)		

¹³⁾ X-RAY-System, Version of June 1972, Technical Report TR-192, University of Maryland 1972.

¹⁴⁾ G. Huttner und S. Schelle, MOLPLOT-Programm, Techn. Univ. München 1971.

Die Molekülsymmetrie von **1** ist genaugenommen C_1 , jedoch weicht die Geometrie nur wenig von einer C_s -Symmetrie ab, und zwar nur durch die Torsionswinkel $C(1)–S(3)–S(1)–S(2)$ und $C(7)–S(2)–S(1)–S(3)$, die bei C_s -Symmetrie dem Betrage nach gleich, aber mit verschiedenen Vorzeichen behaftet sein müßten, während sie tatsächlich beide -176.8° betragen¹⁵⁾. Sieht man vom Sauerstoffatom ab, besitzt das Molekül exakt die Symmetrie C_2 .

Überraschenderweise liegen die Atome $C(1)$, $S(3)$, $S(1)$, $S(2)$ und $C(7)$ fast in einer Ebene. Der Abstand von $C(1)$ und $C(7)$ von der durch $S(1)$, $S(2)$ und $S(3)$ definierten Ebene beträgt nur je 0.10 \AA , wobei das eine Atom oberhalb und das andere unterhalb dieser Ebene liegt [*trans-trans*-Konformation **a**].



Während die Torsionswinkel $\tau(XSSX)$ in acyclischen Schwefelverbindungen normalerweise $80 \pm 20^\circ$ betragen und nur in bestimmten Ringmolekülen wesentlich kleinere Werte annehmen, sind Werte von über 120° außerordentlich selten^{16, 17)}. Die hier gefundenen Winkel von nahezu 180° können zum Teil auf den Einfluß des Sauerstoffatoms zurückgeführt werden, das bei einer *gauche-gauche*-Anordnung (**c**) der Kette $C(1)–S(3)–S(1)–S(2)–C(7)$, d. h. bei $|\tau_1| = |\tau_2| \approx 90^\circ$, einem der Atome $C(1)$ oder $C(7)$ sehr nahe kommen würde, und zwar auf 2.8 \AA , was unter dem van-der-Waals-Abstand von 3.25 \AA liegt, der sich aus der halben Dicke eines Benzolringes und dem Radius des Sauerstoffatoms ergibt. Aus dem gleichen Grunde ist die Anordnung **e** ungünstig. Durch eine Rotation um eine SS -Bindung weicht das Molekül der intramolekularen $C \cdots O$ -Abstoßung aus, und dadurch wird einer der beiden Torsionswinkel von -177° verständlich. Die andere *p*- ClC_6H_4 -Gruppe könnte jedoch ohne intramolekulare Schwierigkeiten mit einem Torsionswinkel von ca. 90° gebunden werden [*gauche-trans*-Konformation **b**]. Da ein solches Molekül, wie Modellbetrachtungen zeigen, jedoch sperriger als **1** wäre, führen wir den zweiten Torsionswinkel von -177° auf die dadurch offensichtlich ermöglichte dichtere Packung im Kristallgitter zurück.

Die als Alternative denkbare und bei einigen Trisulfanen nachgewiesene *gauche-gauche*-Anordnung **d**¹⁶⁾ ist wahrscheinlich wegen der Abstoßung zwischen den großen Substituenten nicht verwirklicht.

Die beiden Benzolringe stehen nahezu senkrecht zu der Ebene durch $S(1)$, $S(2)$ und $S(3)$ (kleinster Normalenwinkel 87.8°). Diese Anordnung ist notwendig, da sonst sehr kleine intramolekulare Kontakte zwischen $H(6)$ bzw. $H(12)$ und $S(1)$ auftreten würden. Bei der beobachteten Konformation ist dagegen die SO -Gruppe weitgehend abgeschirmt, und dementsprechend sind die intra- und intermolekularen Kontakte zum Sauerstoff

¹⁵⁾ Man beachte, daß $\tau_2 = -176.8^\circ$ nur um 6.4° von den für C_s -Symmetrie zu fordernden $+176.8^\circ$ verschieden ist.

¹⁶⁾ Literaturübersichten bei ^{16a)} P. Laur in A. Senning, Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Vol. 3, p. 91, M. Dekker, New York 1972. — ^{16b)} H. E. Van Wart und H. A. Scheraga, J. Phys. Chem. **80**, 1812, 1823 (1976).

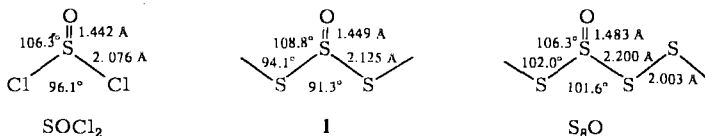
¹⁷⁾ R. Steudel, Angew. Chem. **87**, 683 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 655 (1975).

gleich oder größer als die entsprechenden van-der-Waals-Abstände, was im übrigen auch für alle anderen intermolekularen Kontakte zutrifft (Tab. 2).

Die CC- und CH-Abstände entsprechen den bekannten Werten, und die Kernabstände CCl (1.75 Å) und CS (1.78 Å) sind um weniger als die dreifache Standardabweichung von den Summen der Kovalenzradien verschieden, die bei Berücksichtigung der Koordinationszahl 3 der C-Atome 1.73 (CCl) bzw. 1.76 Å (CS) betragen. Alle 18 Winkel an den C-Atomen eines Ringes sind um weniger als die doppelte Standardabweichung vom Idealwert 120° verschieden.

Die mittlere Abweichung der C-Atome von den Ausgleichsebenen durch die Atome C(1)–C(6) bzw. C(7)–C(12) ist mit 0.009 Å sehr klein. Der Winkel zwischen den Normalen auf den beiden Ebenen beträgt 83.2°.

Der interessanteste Teil von **1** ist die Trisulfanoxidgruppe, die mit den Molekülen SOCl₂¹⁸⁾ und S₈O¹⁹⁾ verglichen werden kann, da alle drei Gruppen im isolierten Zustand die Symmetrie C_s besitzen.



Dieser Vergleich zeigt, daß die drei Atomgruppierungen grob die gleiche Struktur besitzen. Im Detail sind jedoch folgende bemerkenswerte Unterschiede festzustellen. Die SS-Kernabstände sind in **1** wesentlich kleiner als die entsprechenden Abstände in S₈O. Der SS-Einfachbindungsabstand beträgt 2.06 Å, sofern beide Atome die Koordinationszahl 2 besitzen und der Torsionswinkel etwa 90° beträgt¹⁷⁾. Falls τ nahe bei 0° liegt, erhöht sich der Einfachbindungsabstand auf 2.10 Å^{16, 17)}, und ein ähnlicher Wert ist für $\tau \approx 180^\circ$ zu erwarten¹⁷⁾. Trägt eines der S-Atome zusätzlich ein oder mehrere O-Atome, wird der SS-Abstand ebenfalls vergrößert, was auf eine Delokalisierung von nichtbindenden Sauerstoffelektronen in ein antibindendes SS-Molekülorbital zurückgeführt wird¹⁷⁾. Damit ist sowohl der gegenüber 2.10 Å vergrößerte SS-Abstand in **1** als auch der gegenüber SCl₂ (2.01 Å¹⁶⁾ vergrößerte SCl-Abstand in SOCl₂ zu erklären. Die Tatsache, daß die entsprechenden SS-Abstände in S₈O sehr viel größer sind, ist nur mit der bereits früher postulierten Wechselwirkung benachbarter SS-Bindungen zu erklären^{17, 19, 20)}, die bei **1** nicht möglich ist. Als Folge dieser Wechselwirkung sind die zur S₃O-Gruppe benachbarten SS-Abstände in S₈O mit 2.00 Å kürzer als der Einfachbindungsabstand, während die entsprechenden CS-Abstände in **1** normal sind. Bei der Diskussion des S₈O-Schwingungsspektrums hatten wir bereits vorausgesagt, daß die SS-Abstände in Trisulfan-2-oxiden wesentlich kleiner als 2.20 Å sein sollten²⁰⁾, was sich jetzt bestätigt.

Daß der SO-Kernabstand in S₈O etwas größer als in **1** ist, liegt an der intermolekularen Wechselwirkung der SO-Gruppen, die im kristallinen S₈O eine Zick-Zack-Kette mit schwachen koordinativen Bindungen bilden. Dadurch liegt auch die SO-Valenzschwin-

¹⁸⁾ I. Hargittai, Magy. Kem. Foly. **74**, 596 (1968); Acta Chim. Sci. Hung. **59**, 351 (1969); **60**, 231 (1969).

¹⁹⁾ P. Luger, H. Bradaczek, R. Steudel und M. Rebsch, Chem. Ber. **109**, 180 (1976).

²⁰⁾ R. Steudel, Spectrochim. Acta, Part A **31**, 1065 (1975).

gung beim festen S_8O (1085 cm^{-1} ²¹⁾) etwas tiefer als beim festen **1** (1130 cm^{-1}) oder beim gelösten S_8O (in CS_2 : 1133 cm^{-1} ²¹⁾). In **1** ist die S_3O -Gruppe an keinerlei intermolekularen Wechselwirkungen beteiligt. Dementsprechend ändert sich ν_{SO} beim Übergang zur Lösung praktisch nicht (in CCl_4 : 1133 cm^{-1} ⁶⁾).

Der Winkel SSS ist mit 91.3° unseres Wissens kleiner, als er jemals bei einer acyclischen Verbindung vom Typ R_2S gefunden wurde. Auch der Winkel CSS ist mit 94.1° auffallend klein. Beide Werte würden bei den hypothetischen Konformationen **b** und **c** zu einer starken Annäherung der beiden Benzolringe führen.

Die ungewöhnliche Struktur von **1** wirft die Frage nach der Konformation in Lösung auf, die wir durch eine Untersuchung des Schwingungsspektrums zu beantworten versucht haben. Von Disulfanen R_2S_2 ist bekannt, daß die SS-Valenzschwingung von 510 auf 483 cm^{-1} absinkt, wenn der Torsionswinkel von 90° auf 10° verringert wird, was bei kleinen („gespannten“) Ringen der Fall ist. Voraussetzung ist, daß man eventuelle andere Substituenteneinflüsse zuvor in Rechnung stellt^{16b)}. Im Falle von **1** sollten die beiden SS-Valenzschwingungen zu größeren Wellenzahlen verschoben werden, falls einer der beiden Torsionswinkel CSSS in Lösung wesentlich kleiner als 180° ist. Die betreffenden Schwingungen sind im Bereich $380\text{--}520\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten und sollten wegen der Symmetrie C_s der Gruppe S_3O im IR- und Raman-Spektrum beobachtbar sein. Beim analogen Thionylchlorid liegen die beiden SCl-Valenzschwingungen in CCl_4 bei 490 und 448 cm^{-1} ⁶⁾. Das Schwingungsspektrum von festem und in CCl_4 gelöstem **1** im Bereich $380\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ ist zusammen mit dem des entsprechenden Trisulfans **2** in Tab. 4 angegeben. Durch Vergleich mit den IR- und Raman-Spektren von anderen 4-Chlorphenylverbindungen konnten die SS-Valenzschwingungen von festem **1** den Banden bei 469 und 430 cm^{-1} zugeordnet werden. In Lösung spalten beide Banden in Dubletts auf, deren Komponenten jeweils nahezu die gleiche relative Intensität besitzen. Die Paare $473/430$ und $465/421\text{ cm}^{-1}$ müssen je eine Konformation repräsentieren, wobei jedoch wegen der geringen Wellenzahldifferenzen eine Zuordnung schwierig ist.

Tab. 4. Schwingungsspektren von R_2S_3O (**1**) und R_2S_3 (**2**) ($R = 4\text{-Chlorphenyl}$) im Bereich $380\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ (kursive Werte: SS-Valenzschwingungen)

IR (krist.)	R_2S_3O (1)		R_2S_3 (2)	
	IR (in CCl_4)	Raman (krist.)	IR (krist.)	Raman (krist.)
541 s	545 s	542 ss	538 m	539 m
519 s – m	519 s	522 st		
	509 s		508 s	507 m
499 m	499 m		498 st	497 s
			485 m – st	485 s
469 st	473 m	472 sst	462 m	462 sst
	465 m			457 Sch
430 st	430 m	431 m		
	421 m			

²¹⁾ R. Steudel und M. Rebsch, J. Mol. Spectrosc. **51**, 334 (1974).

Wir nehmen an, daß neben der im festen Zustand nachgewiesenen *trans-trans*-Konformation **a** in Lösung außerdem die *gauche-trans*-Konformation **b** vorhanden ist, die aus den oben diskutierten Gründen die energieärmste sein sollte. Daß die SS-Valenzschwingungen bei der Konformationsänderung eher zu tieferen als zu höheren Wellenzahlen verschoben werden, liegt eventuell an einer Änderung der Schwingungskopplung. Eine Rotationsisomerie um die CS-Bindung(en) kann aus sterischen Gründen als Ursache der Bandenaufspaltung ausgeschlossen werden.

Bei **2** liegt der Mittelwert der Wellenzahlen der beiden SS-Valenzschwingungen um 24 cm^{-1} höher als bei **1**, was den Erwartungen entspricht. Im IR-Spektrum von **2** traten im Bereich $380\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ beim Lösen in CCl_4 keine Veränderungen ein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesminister für Wirtschaft (ERP-Sondervermögen) und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für Sachmittel.

Experimenteller Teil

Infrarot-Spektrometer IR 12 von Beckman und 325 von Perkin-Elmer, Raman-Spektrometer Cary 82 von Varian mit Krypton-Laser (647.1 nm).

1,3-Bis(4-chlorphenyl)trisulfan-2-oxid (**1**) wurde aus 4-Chlor-1-benzolthiol und Thionylchlorid dargestellt⁶⁾; Schmp. $118\text{--}120^\circ\text{C}$ (Zers.). Einkristalle wurden durch Abkühlen einer CCl_4 -Lösung auf -20°C erhalten. Identität und Reinheit wurden durch IR- und Raman-Spektren geprüft:

IR (CsI-Preßling): 3085ss , 1913ss , 1650ss , $1572/1568\text{st}$, 1474st , 1449s , 1390st , 1355ss , 1290ss , 1270s , 1235ss , 1170ss , 1132sst , 1128Sch , 1097st , 1089st , 1075st , 1060Sch , 1012st , 1005Sch , 953ss , 812st , 750m , 748m , 703ss , 627ss , 553ss , 541s , 519s , 499m , 469m , 430m , 363s , 347s , 334s , 318s , $291\text{ cm}^{-1}\text{ss}$. — Raman (krist., -80°C): 3065s , 1567sst , 1167m , 1123s , 1107s , 1096s , 1089st , 1048Sch , 1074m-st , 1062m , 747m , 627m , 553m , 520st , 469sst , 430s-m , 365m , 347m , 317m , 294st , 263s-m , 164s , 132st , $103\text{ cm}^{-1}\text{m}$.

1,3-Bis(4-chlorphenyl)trisulfan (**2**) wurde aus 4-Chlor-1-benzolthiol und SCl_2 dargestellt (Schmp. 43°C).

[2/77]