Darstellung, Kristallstruktur und Schwingungsspektren von *cyclo*-Undekaschwefel (S_{11}) und von *cyclo*-Tridekaschwefel (S_{13}) [1]

Preparation, Crystal Structure, and Vibrational Spectra of *cyclo*-Undecasulfur (S_{11}) and of *cyclo*-Tridecasulfur (S_{13}) [1]

Ralf Steudel*, Jürgen Steidel und Torsten Sandow

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Sekr. C 2, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **41b**, 958–970 (1986); eingegangen am 29. April 1986

Elemental Sulfur, Sulfur Rings, Crystal Structure, Raman Spectra, IR Spectra

The homocyclic S_{11} and S_{13} molecules have been synthesized from titanocenepentasulfide and S_6Cl_2 or S_8Cl_2 , respectively, and obtained as yellow crystals which are metastable for several days at 20 °C. X-Ray structural analyses of single crystals at -105 ± 5 °C exhibited molecules of approximately C_2 symmetry with bond distances (d), bond angles (α) and torsional angles (τ) in the following ranges: S_{11} : d = 203.2–211.0 pm, α = 103.3–108.6°, τ = 69.3–140.5°; S_{13} : d = 197.8–211.3 pm, α = 102.8–111.1°, τ = 29.5–116.3°. Infrared and Raman spectra of S_{11} and S_{13} are reported. In addition, the synthesis of S_6Cl_2 and S_8Cl_2 from S_6 or S_8 , respectively, and chlorine is described.

1. Einleitung

Von allen bisher untersuchten homocyclischen Schwefelverbindungen besitzen die siebengliedrigen Ringe in S_7 [2], S_7O [3] und S_7I^+ [4] die bei weitem interessantesten Strukturen, da die ungerade Gliederzahl eine niedrige Molekülsymmetrie erzwingt und diese wiederum ungewöhnliche, d.h. unregelmäßige Bindungen zur Folge hat, die sich z.B. in stark variierenden Kernabständen benachbarter Bindungen äußern. So liegen die SS-Abstände beim S_7 im Bereich 200–218 pm [2], beim S_7O zwischen 196 und 228 pm [3] und beim S_7I^+ sogar zwischen 191 und 239 pm [4]. Es war daher von Interesse, festzustellen, ob auch andere ungeradzahlige Schwefelringe derartige Bindungsverhältnisse – charakterisiert durch stark alternierende Kernabstände – aufweisen würden. Das S_5 -Molekül ist bisher nur in Lösung (mittels HPLC [5]) und in der Gasphase (durch Massenspektrometrie [6]) nachgewiesen worden und seine Struktur konnte folglich noch nicht ermittelt werden. S_9 [7] und S_9O [7] sind zwar als kristalline Verbindungen bekannt, aber Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden bisher nicht erhalten. Immerhin wurde aus den Ramanspektren dieser beiden Verbindungen abgeleitet, daß die SS-Abstände im Bereich 203–209 pm (S_9) bzw. 199–219 pm (S_9O) liegen [7].

Die nächstgrößeren ungeradzahligen Homocyclen sind S_{11} und S_{13} , die wir vor einigen Jahren nach

als gut kristallisierende Verbindungen darstellen konnten [8] und über deren Strukturen und sonstige Eigenschaften hier berichtet wird.

2. Darstellung von S_6Cl_2 und S_8Cl_2

Das Hauptproblem bei der Darstellung von S_{11} und S_{13} ist die Gewinnung der Chlorsulfane S_6Cl_2 und S_8Cl_2 in ausreichender Reinheit. Die klassischen Methoden zu deren Darstellung durch Kondensation von Sulfanen und niederen Chlorsulfanen [9] sind aufwendig und führen nach unseren Erfahrungen auch nicht zu reinen Produkten, sondern zu Gemischen. Daher haben wir versucht, die beiden Verbindungen durch vorsichtige Chlorierung von S_6 bzw. S_8 nach Gl. (2) und (3) bei 0 °C in Kohlendisulfid herzustellen.

Dabei muß der Abbau der Produkte durch Chlor zu niederen Chlorsulfanen nach Gl. (4) durch einen Überschuß an S_6 bzw. S_8 vermieden werden.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Steudel.

Die im experimentellen Teil beschriebenen Reaktionsbedingungen haben sich als geeignet erwiesen, wobei die molaren Stoffmengenverhältnisse ungefähr $S_6:Cl_2 = 5$ bzw. $S_8:Cl_2 = 4$ betragen. Wurde das Verhältnis $S_6:Cl_2$ auf 10 erhöht, änderte sich die S_{11} -Ausbeute nur unwesentlich (von 7% auf 8%). Der größte Teil des überschüssigen Elementarschwefels (S_6 bzw. S_8) konnte von den gewünschten Chlorsulfanen durch Kristallisation abgetrennt werden; das dann hinterbleibende ölige Chlorsulfangemisch läßt sich dadurch analysieren, daß man mit überschüssigem Titanocenpentasulfid nach Gl. (1) umsetzt. Da diese Reaktion quantitativ und bei $n > 1$ praktisch ohne Nebenreaktionen abläuft, spiegelt die erhaltene Homocyclenmischung S_{n+5} die Zusammensetzung der Chlorsulfanmischung wider. Mittels HPLC kann die Zusammensetzung der Homocyclenmischung genau ermittelt werden [10]. Auf diese Weise zeigte sich, daß das nach Gl. (2) dargestellte S_6Cl_2 auch noch alle Homologen S_nCl_2 mit $n = 2-5$ und – in geringem Umfang – solche mit $n = 7-17$ enthält (s. Abb. 1), wobei letztere teilweise durch Dismutierungsreaktionen nach Gl. (5) entstanden sein müssen:

Diese Reaktion läuft schon beim Lagern des Chlorsulfans bei 20 °C ab. Andererseits werden bei der Reaktion von Chlorsulfanen mit Titanocenpentasulfid immer auch geringe Mengen größerer Schwefelringe gebildet, z. B. nach Gl. (6):

Diese Reaktion läuft wahrscheinlich in zwei Stufen über ein Zwischenprodukt vom Typ $(C_5H_5)_2Ti(Cl)S_{n+5}Cl$ ab, das mit seinesgleichen zu S_{2n+10} reagiert. Auf diese Weise sind vermutlich die Ringe S_{20} , S_{21} und S_{22} in dem in Abb. 1b gezeigten Chromatogramm entstanden.

Bei dem nach Gl. (3) erhaltenen S_8Cl_2 zeigte das Chromatogramm nach der Reaktion mit Cp_2TiS_5 einen sehr großen S_{13} -Peak, merkliche Mengen S_8 , das als Ausgangsprodukt noch vorhanden ist, und kleine Mengen S_7 , S_9 , S_{10} , S_{11} und S_{14} sowie Spuren von S_{12} und S_n ($n > 14$).

3. Darstellung und Eigenschaften von S_{11} und S_{13}

Die erwähnten Chromatogramme zeigen, daß die Chlorierung von S_6 bzw. S_8 unter den bisher gewählten Bedingungen nicht zu reinem S_6Cl_2 bzw. S_8Cl_2 , sondern zu einem komplexen Gemisch führt, das dann mit Cp_2TiS_5 zu einer aus mindestens 10 Komponenten bestehenden Homocyclenmischung reagiert. Solche S_n -Ringmischungen sind in lösungsmittelfreiem Zustand bei 20 °C ölarig und nur in Kohlen-disulfid gut löslich. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus $CS_2/CHCl_3$ gelang es, aus den jeweiligen Mischungen reines S_{11} und S_{13} in geringer Ausbeute zu isolieren (Gl. (1)).

S_{11} bildet gelbe, stäbchenförmige Kristalle, die sich bei 74 °C zu polymerem Schwefel und wenig S_8 zersetzen, und die bei 20 °C in CS_2 gut und in CCl_4 , $CHCl_3$ (ca. 4 g/l), CH_2Cl_2 und Toluol weniger gut löslich sind. Bei 20 °C kann kristallines S_{11} mehrere Tage unzersetzt gehandhabt werden.

Abb. 1. HPLC-Chromatogramme der Reaktionslösungen (in CS_2) bei der Darstellung von S_{11} nach Gl. (1). Eingesetzt wurden zwei verschiedene S_6Cl_2 -Präparate, die durch Reaktion von S_6 mit Cl_2 im Molverhältnis 5:1 bzw. 10:1 erhalten worden waren. Trennsäule: Radial-Pak 10C18 (Waters), Eluens: Methanol/Cyclohexan (70/30 v/v), UV-Detektor (254 nm).

S_{13} wird aus $CS_2/CHCl_3$ in klaren, hexagonalen, gelben Plättchen erhalten, die sich gut und mit tiefgelber Farbe in CS_2 lösen, während die Löslichkeit in CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 und Toluol wesentlich geringer ist (≈ 500 mg/l). Bei $20^\circ C$ sind die Kristalle tagelang beständig, bei $114^\circ C$ tritt spontane Zersetzung unter Schmelzen ein.

Die Infrarot- und Ramanspektren der beiden Verbindungen sind in Abb. 2 und 3 dargestellt. Diese Spektren sind verschieden von denen aller anderen Schwefelmodifikationen und gestatten somit die Identifizierung. Beim S_{11} sind die SS-Valenzschwingungen ($480-400\text{ cm}^{-1}$) deutlich von den Deformationsschwingungen ($<290\text{ cm}^{-1}$) abgesetzt. Bemer-

Abb. 2. Infrarot- und Ramanspektrum von S_{11} .

Abb. 3. Infrarot- und Ramanspektrum von S_{13} .

kenswert ist die Linienarmut des Valenzschwingungsbereichs. Da eine hohe Symmetrie des elfgliedrigen Ringes und damit entartete Schwingungen ausgeschlossen werden können, müssen zufällige Entartungen vorliegen. Der Umfang des Valenzschwingungsbereichs ähnelt dem des S_{10} ($495\text{--}403\text{ cm}^{-1}$ [11]), so daß ähnliche Kernabstände wie bei letzterem erwartet werden können, da zwischen den Wellenzahlen der SS-Valenzschwingungen und den Kernabständen der entsprechenden Bindungen eine (nicht-lineare) Beziehung besteht [12].

Für die Schwingungsspektren von S_{13} gelten ähnliche Überlegungen, jedoch ist die Lücke zwischen Valenzschwingungen ($510\text{--}380\text{ cm}^{-1}$) und Deformationsschwingungen ($<290\text{ cm}^{-1}$) etwas kleiner. Im Ramanspektrum fällt das breite Signal bei 386 cm^{-1} auf (s. Abb. 4), das der Valenzschwingung der längsten Bindung des Moleküls zuzuordnen ist, und dessen extrem große Halbwertsbreite auf eine gewisse Fehlordnung der Kristallstruktur in der Umgebung dieser Bindung hinweist. Diese Interpretation wird durch die Kristallstrukturanalyse gestützt.

4. Strukturbestimmung

Es wurde jeweils ein möglichst isometrisches Exemplar der Kristalle ausgewählt, in einem Kapillarröhrchen montiert und im N_2 -Strom des Diffraktometers auf die Meßtemperatur gekühlt (S_{11} : $-110\text{ }^\circ\text{C}$; S_{13} : $-100\text{ }^\circ\text{C}$). Die Gitterkonstanten wurden aus jeweils 14 gut zentrierten Reflexen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet (S_{11} :

Tab. I; S_{13} : Tab. II). Die Intensitäten der Reflexe wurden mit dem ω -Abtastverfahren gemessen und nach Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe im Falle des S_{13} zu Struktur Faktoren (F_o) reduziert (s. Tab. III u. IV). Auf eine Absorptionskorrektur wurde in beiden Fällen verzichtet.

Gitterkonstanten, axiale Schwenkaufnahmen und systematische Auslöschungen sowie die Verteilung der normierten Struktur Faktoren (E-Werte) zeigten, daß S_{11} in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ und S_{13} in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert. Der Elementarzelleninhalt wurde mit den gemessenen Dichten ($2,06\text{ g/cm}^3$ bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ für beide Modifikationen) zu jeweils 8 Molekülen berechnet.

Die Phasenbestimmung gelang mit den direkten Methoden des Programmsystems XTL [13]. Erste E-Fourier-Synthesen konnten die Ortsparameter von 19 S-Atomen (S_{11} -Molekül 1 komplett und ein Fragment des Moleküls 2 ohne Atome S205 bis S207) bzw. 22 S-Atomen (S_{13} -Molekül 2 komplett und ein Fragment des Moleküls 1 ohne die Atome S107 bis S110) entnommen werden. Wiederholte Verfeinerungen der Ortskoordinaten nach der Methode der kleinsten Quadrate und anschließende Fourier-Synthesen führten zur Vervollständigung der Strukturen; sämtliche Atome befinden sich danach in allgemeinen Lagen. Abschließende Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Quadrate mit dem Programmsystem SHELX 76 [14] konvergierten nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren bei R -Werten von 0,032 für die S_{11} -Struktur und 0,055 für die S_{13} -Struktur.

Abb. 4. Molekülgestalt und Atomnumerierung von *cyclo*-Undekaschwefel, S_{11} .

Verbindung	S ₁₁
Kristallisation aus	CHCl ₃ (–30 °C)
Kristalltracht (-habitus)	rhombische Bipyramide (≈ isometrisch)
Kristallabmessungen [mm]	0,40×0,25×0,20
Lin. Absorptionskoeffizient [cm ^{–1}]	19,4 (MoKα)
Gitterkonstantenbestimmung	14 Reflexe (5° ≤ 2θ ≤ 24°)
Prüfreflexe	2, alle 50 Reflexe (keine signifikanten Abweichungen)
Gemessene Reflexe	2042 (0 → h → 17, 0 → k → 9, 0 → l → 21; 5° ≤ 2θ ≤ 50°) ohne system. ausgelöschte Refl.
Symmetrieunabhängige Reflexe	2042
Reflexe mit I < 2σ(I)	60
„Beobachtete“ Reflexe	1982 (97,1%)

Tab. I. Datensammlung und -reduktion von Cycloundekaschwefel.

Verbindung	S ₁₃
Kristallisation aus	CHCl ₃ (–30 °C)
Kristallform	hexagonales Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,5×0,05
Lin. Absorptionskoeffizient [cm ^{–1}]	19,5 (MoKα)
Gitterkonstantenbestimmung	14 Reflexe (6° ≤ 2θ ≤ 21°)
Prüfreflexe	2, alle 50 Reflexe (keine signifikanten Abweichungen)
Gemessene Reflexe	3625 (–13 → h → +13, 0 → k → +13, 0 → l → +18; 4° ≤ 2θ ≤ 45°) ohne system. ausgelöschte Reflexe
Symmetrieunabhängige Reflexe	3447
Reflexe mit I < 2σ(I)	251
„Beobachtete“ Reflexe	3196 (92,7%)

Tab. II. Datensammlung und -reduktion von Cyclotridekaschwefel.

Verbindung	S ₁₁
Formeleinheit	S ₁₁
Molmasse [g mol ^{–1}]	352,7
Meßtemperatur [°C (K)]	–110 (163)
Metrik der Elementarzelle:	
a [pm]	1493,3(10)
b [pm]	832,1(5)
c [pm]	1808,6(12)
Zellvolumen [nm ³]	2,247(2)
Dichte [g cm ^{–3}]	
berechnet (–110 °C)	2,08
gemessen (+20 °C)	2,06 (Flotationsmethode)
Zellinhalt, Formeleinh.	8
F(000), Elektronen	1408
Kristallklasse	mm 2
Kristallsystem	orthorhombisch
Syst. Auslöschungen	0kl: l ≠ 2n, h0l: h ≠ 2n
Raumgruppe	Pca2 ₁ –C _{2v} ⁵ (Nr. 29) – nichtzentrosym.
Allg. äquival. Pos.	$\bar{x}, \bar{y}, 1/2+z; 1/2-x, y, 1/2+z; 1/2+x, \bar{y}, z$
Polare Achse	z
Ursprung	auf 2 ₁ -Achse

Tab. III. Kristalldaten von Cycloundekaschwefel.

Die Daten zur Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tab. V (S₁₁) und Tab. VI (S₁₃) angegeben. Die endgültigen Atomkoordinaten und Temperaturfaktorparameter finden sich in den Tab. VII und VIII.

Die abschließende Differenz-Fourier-Synthese der S₁₁-Struktur wies keine Extremwerte neben der gewöhnlichen, durch Abbrucheffekte verursachten Restelektronendichte auf (≤ 0,057 e/Å³), während

die der S₁₃-Struktur zwei schwache Peaks von 1,97 und 1,32 e/A³ in unmittelbarer Nachbarschaft der Bindung S107–S108 zeigte (die restliche Elektro-

nendichte beträgt 0,84 e/A³ und weniger), was auf eine gewisse Fehlordnung des S₁₃-Moleküls 1 hin-
deutet.

Verbindung	S ₁₃
Formeleinheit	S ₁₃
Molmasse [g mol ⁻¹]	416,8
Meßtemperatur [°C (K)]	–100 (173)
Metrik der Elementarzelle:	
<i>a</i> [pm]	1295(2)
<i>b</i> [pm]	1236(1)
<i>c</i> [pm]	1761(2)
β [Grad]	110,41(9)
Zellvolumen [nm ³]	2,644(5)
Dichte [g cm ⁻³]	
berechnet (–100 °C)	2,09
gemessen (+20 °C)	2,06 (Flotationsmethode)
Zellinhalt, Formeleinheit	8
F(000), Elektronen	1664
Kristallklasse	2/m
Kristallsystem	monoklin
Syst. Auslöschungen	<i>h</i> 0 <i>l</i> : 1 ≠ 2 <i>n</i> , 0 <i>k</i> 0: <i>k</i> ≠ 2 <i>n</i>
Raumgruppe	P2 ₁ /c–C _{2h} ^S (Nr. 14)
Allg. äquival. Pos.	± (<i>x</i> , 1/2+ <i>y</i> , 1/2– <i>z</i>)

Tab. IV. Kristalldaten von Cyclo-
tridekaschwefel.

Verbindung	S ₁₁
Ergebnis der E-Wert-Verteilung	keine Zentrosymmetrie
Strukturlösung	direkte Methoden
Phasenbestimmung	MULTAN
Einbezogene Reflexe	118 (E ≥ 1,8)
Startphasensatz	10 (128 Lösungen)
Strukturfindung	E-Fourier-Synthese → 19 S-Atome L. S. und Fourier-Synthese → 22 S-Atome
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Quadrate (vollst. Matrix, Einheitsgew.)
Atome (asymmetr. Einheit)	22 S
Temperaturfaktoren	anisotrop (isotrop)
Variable	199 (89)
Überbestimmungsrate	10,0 (22,3)
<i>R</i> -Wert	0,032 (0,078)

Tab. V. Strukturverfeinerung und
-lösung von S₁₁
(*R* = Σ||F_o| – |F_c||/Σ|F_o|).

Verbindung	S ₁₃
Ergebnis der E-Wert-Verteilung	Zentrosymmetrie
Strukturlösung	direkte Methoden
Phasenbestimmung	MULTAN
Einbezogene Reflexe	112 (E ≥ 2,1)
Startphasensatz	6 (3 frei permutierbar)
Strukturfindung	E-Fourier-Synthese → 22 S-Atome L. S. und Fourier-Synthese → 26 S-Atome
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Quadrate (vollst. Matrix, Einheitsgew.)
Atome (asymmetr. Einheit)	26 S
Temperaturfaktoren	anisotrop (isotrop)
Variable	235 (105)
Überbestimmungsrate	13,6 (30,4)
<i>R</i> -Wert	0,055 (0,097)

Tab. VI. Strukturverfeinerung
und -lösung von S₁₃ (Definition des
R-Wertes s. Tab. V).

Tab. VII. Atomparameter von S_{11} für die Raumgruppe $Pca2_1$ (Standardabweichungen in Klammern). Die U_{ij} sind in pm^2 angegeben. Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form:
 $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
S101	0,4217(1)	0,4503(2)	0,1408(–)	193(9)	220(10)	393(12)	22(8)	– 49(9)	–12(9)
S102	0,3379(1)	0,4783(3)	0,2281(1)	218(10)	344(11)	269(10)	–35(9)	4(9)	–19(9)
S103	0,2139(1)	0,4010(2)	0,1917(1)	192(9)	226(10)	339(11)	–19(8)	– 9(9)	–18(9)
S104	0,1709(1)	0,5759(2)	0,1203(1)	228(10)	268(10)	313(11)	–16(8)	16(9)	– 5(9)
S105	0,1193(1)	0,7620(2)	0,1834(1)	171(9)	228(10)	519(14)	3(8)	– 48(10)	1(10)
S106	0,1983(1)	0,9573(3)	0,1644(1)	192(10)	250(11)	568(15)	– 7(8)	49(10)	–66(11)
S107	0,2759(1)	0,9915(3)	0,2607(1)	281(12)	416(13)	437(13)	–34(10)	–140(10)	98(11)
S108	0,4005(1)	1,0554(3)	0,2252(1)	306(10)	255(10)	328(11)	–33(8)	35(9)	19(9)
S109	0,4821(1)	0,8568(3)	0,2310(1)	290(10)	310(11)	329(11)	–33(9)	94(9)	–36(10)
S110	0,5159(1)	0,8002(3)	0,1245(1)	197(9)	271(10)	421(12)	–40(8)	– 51(9)	12(10)
S111	0,4114(1)	0,6640(2)	0,0852(1)	242(9)	263(10)	286(10)	–30(8)	– 13(9)	–11(9)
S201	0,6718(1)	1,0536(2)	0,4695(1)	229(9)	203(9)	394(11)	–23(8)	– 2(9)	30(9)
S202	0,5845(1)	1,0201(3)	0,3826(1)	265(10)	303(11)	254(10)	– 9(9)	5(9)	–19(9)
S203	0,4615(1)	1,0914(2)	0,4226(1)	239(10)	222(9)	383(12)	– 2(8)	40(9)	–33(9)
S204	0,4221(1)	0,9139(2)	0,4934(1)	196(9)	285(11)	319(11)	–14(8)	– 15(8)	– 7(9)
S205	0,3712(1)	0,7285(2)	0,4292(1)	155(9)	240(10)	524(14)	6(8)	36(9)	– 8(10)
S206	0,4492(1)	0,5315(2)	0,4474(1)	212(10)	221(10)	597(15)	15(8)	– 55(10)	–85(10)
S207	0,5274(1)	0,4959(3)	0,3538(1)	355(12)	354(11)	305(11)	73(10)	59(10)	50(10)
S208	0,6534(1)	0,4415(2)	0,3878(1)	205(9)	215(9)	343(11)	34(8)	– 7(9)	– 8(9)
S209	0,7306(1)	0,6467(2)	0,3826(1)	283(11)	274(10)	305(11)	–11(8)	–101(9)	– 4(9)
S210	0,7650(1)	0,7041(3)	0,4886(1)	203(10)	303(10)	386(12)	35(8)	33(9)	49(10)
S211	0,6615(1)	0,8426(2)	0,5281(1)	262(10)	275(10)	271(10)	21(8)	– 9(9)	4(9)

Tab. VIII. Atomparameter von S_{13} für die Raumgruppe $P2_1/c$ (siehe auch Tab. VII).

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
S101	0,2044(2)	0,3626(2)	0,1122(1)	418(13)	274(12)	243(11)	– 31(10)	204(10)	– 23(10)
S102	0,2367(2)	0,4025(2)	0,0092(1)	285(11)	233(11)	185(10)	– 6(9)	96(9)	14(9)
S103	0,4028(2)	0,4342(2)	0,0465(1)	290(11)	250(11)	201(11)	– 19(9)	93(9)	– 7(9)
S104	0,4739(2)	0,2887(2)	0,0357(1)	306(12)	314(13)	267(12)	45(10)	75(10)	– 2(10)
S105	0,4606(2)	0,2774(2)	–0,0832(1)	349(13)	348(13)	360(13)	– 72(11)	234(11)	– 81(11)
S106	0,3087(2)	0,2049(2)	–0,1378(1)	307(13)	491(16)	335(13)	– 6(12)	114(11)	– 50(12)
S107	0,3312(2)	0,0614(2)	–0,1812(2)	619(18)	368(15)	355(14)	–108(13)	117(13)	– 44(12)
S108	0,3928(2)	–0,0505(3)	–0,0886(2)	582(18)	729(21)	401(15)	223(16)	252(14)	35(15)
S109	0,3369(2)	–0,0146(2)	–0,0006(2)	481(15)	496(16)	425(15)	57(13)	235(13)	47(13)
S110	0,1699(2)	–0,0496(2)	–0,0434(2)	527(17)	297(14)	759(20)	–120(13)	377(15)	– 91(13)
S111	0,0980(2)	0,0993(2)	–0,0512(1)	385(14)	415(14)	275(12)	– 10(12)	103(11)	– 5(11)
S112	0,0885(2)	0,1272(2)	0,0609(1)	374(13)	368(14)	360(13)	– 99(11)	195(11)	– 9(11)
S113	0,2328(2)	0,1996(2)	0,1294(1)	379(13)	286(13)	256(12)	– 23(10)	95(10)	65(10)
S201	–0,0521(2)	0,6651(2)	0,2393(1)	317(12)	267(12)	347(13)	– 17(10)	177(10)	– 42(10)
S202	–0,0165(2)	0,8267(2)	0,2585(1)	340(12)	244(12)	211(11)	48(10)	83(9)	– 1(9)
S203	0,0747(2)	0,8436(2)	0,3791(1)	306(12)	344(13)	196(11)	37(10)	111(9)	– 20(10)
S204	0,2373(2)	0,8261(2)	0,3897(1)	304(12)	275(12)	217(11)	46(10)	96(9)	35(9)
S205	0,2808(2)	0,9703(2)	0,3518(1)	452(14)	240(12)	219(11)	– 20(10)	142(10)	– 56(9)
S206	0,2549(2)	0,9428(2)	0,2304(1)	533(15)	313(13)	173(11)	49(12)	90(11)	17(10)
S207	0,4038(2)	0,9483(2)	0,2181(2)	685(18)	451(16)	340(14)	– 28(14)	324(13)	64(12)
S208	0,4826(2)	0,7986(2)	0,2582(1)	368(14)	475(15)	242(12)	– 53(12)	77(10)	– 75(11)
S209	0,3637(2)	0,6881(2)	0,2369(1)	378(14)	426(15)	304(13)	7(12)	122(11)	102(11)
S210	0,2981(2)	0,6635(2)	0,1128(1)	318(13)	510(16)	389(14)	– 81(12)	168(11)	–241(12)
S211	0,1445(2)	0,7277(2)	0,0826(1)	361(13)	367(14)	212(11)	– 35(11)	82(10)	– 16(10)
S212	0,0479(2)	0,6024(2)	0,0961(1)	313(12)	361(13)	320(12)	– 47(11)	125(10)	–137(11)
S213	0,0778(2)	0,5924(2)	0,2187(1)	321(12)	241(12)	328(12)	42(10)	113(10)	8(10)

5. Kristall- und Molekülstrukturen [15]

Die Molekülstrukturen und Atomnumerierungen von S_{11} und S_{13} sind in den Abb. 4 und 5 wiedergegeben. Die Bindungslängen, Valenzwinkel und Torsionswinkel jeweils beider symmetrieunabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheiten sind in

Tab. IX (S_{11}) und Tab. X (S_{13}) aufgelistet. Im Text wird, wenn zwischen Atomen der beiden Moleküle unterschieden werden soll, zu den dort angegebenen Atomnummern 100 (Molekül 1) bzw. 200 (Molekül 2) addiert.

Sowohl die S_{11} -Moleküle als auch die S_{13} -Moleküle besitzen näherungsweise die Symmetrie C_2 , obwohl

Abb. 5. Molekülgestalt und Atomnumerierung von *cyclo*-Tridekaschwefel, S_{13} .

Tab. IX. Molekülparameter von S_{11} (Standardabweichungen in Klammern).

Verbindung	S_{11}			$S_{11}(2)$				
Molekül	$S_{11}(1)$							
Molekülsymmetrie	$\approx C_2-2$			$\approx C_2-2$				
Lagesymmetrie	C_1-1			C_1-1				
Bindungsabstände [pm]								
S01–S02, S01–S11	204,3(3),	204,9(3)	205	} 206	206,0(3),	205,6(3)	206	} 205
S02–S03, S10–S11	207,3(3),	205,6(3)	206		206,1(3),	205,6(3)	206	
S03–S04, S09–S10	204,8(3),	204,5(4)	205		204,1(3),	204,2(3)	204	
S04–S05, S08–S09	207,2(3),	205,7(3)	206		207,6(3),	206,2(3)	207	
S05–S06, S07–S08	203,7(3),	203,7(3)	204		203,8(3),	203,2(3)	204	
S06–S07	211,0(4)		211		207,7(3)		208	
Valenzwinkel [Grad]								
S11–S01–S02	103,8(1)		104	} 106	103,3(1)		103	} 106
S01–S02–S03, S10–S11–S01	104,8(1),	104,5(1)	105		104,9(1),	104,1(1)	105	
S02–S03–S04, S09–S10–S11	105,4(1),	105,4(1)	105		105,6(1),	105,5(1)	106	
S03–S04–S05, S08–S09–S10	107,5(1),	106,4(1)	107		107,0(1),	107,0(1)	107	
S04–S05–S06, S07–S08–S09	106,8(1),	108,4(1)	108		107,4(1),	108,6(1)	108	
S05–S06–S07, S06–S07–S08	106,7(2),	106,0(1)	106		107,7(1),	107,8(1)	108	
Torsionswinkel [Grad]								
S11–S01–S02–S03, S10–S11–S01–S02	88,8(1),	94,4(1)	92	} 97	86,3(1),	94,8(1)	91	} 97
S01–S02–S03–S04, S09–S10–S11–S01	– 72,0(1),	– 70,5(1)	– 71		– 73,3(1),	– 69,3(1)	– 71	
S02–S03–S04–S05, S08–S09–S10–S11	– 80,0(1),	– 83,8(1)	– 82		– 79,8(1),	– 86,9(1)	– 82	
S03–S04–S05–S06, S07–S08–S09–S10	116,2(1),	114,1(1)	115		118,2(1),	114,3(1)	116	
S04–S05–S06–S07, S06–S07–S08–S09	– 107,0(1),	– 100,9(1)	– 104		– 106,9(2),	– 98,7(1)	– 103	
S05–S06–S07–S08	140,5(1)		141		137,1(1)		137	

Tab. X. Molekülparameter von S₁₃ (Standardabweichungen in Klammern).

Verbindung	S ₁₃			S ₁₃ (2)				
Molekül	S ₁₃ (1)			S ₁₃ (2)				
Molekülsymmetrie	≈C ₂ -2			≈C ₂ -2				
Lagesymmetrie	C ₁ -1			C ₁ -1				
Bindungsabstände [pm]								
S01–S02, S01–S13	205,8(4),	205,1(4)	205	205	205,3(4),	204,8(4)	205	205
S02–S03, S12–S13	205,6(4),	204,4(4)	205		204,9(4),	206,0(4)	205	
S03–S04, S11–S12	205,9(4),	205,0(4)	205		206,1(5),	205,7(4)	206	
S04–S05, S10–S11	204,6(4),	204,6(4)	205		205,0(4),	203,3(4)	204	
S05–S06, S09–S10	206,9(4),	207,3(5)	207		207,3(4),	207,3(4)	207	
S06–S07, S08–S09	199,5(4),	197,8(5)	199		201,6(5),	199,5(4)	201	
S07–S08	207,4(4)		207		211,3(4)		211	
Valenzwinkel [Grad]								
S13–S01–S02	106,5(1)		107	106	107,8(2)		108	106
S01–S02–S03, S12–S13–S01	106,0(1),	105,3(1)	106		106,6(1),	107,1(1)	107	
S02–S03–S04, S11–S12–S13	104,8(1),	107,0(2)	106		106,6(2),	105,5(1)	106	
S03–S04–S05, S10–S11–S12	105,9(1),	105,4(2)	106		105,5(1),	104,8(2)	105	
S04–S05–S06, S09–S10–S11	103,4(2),	103,3(2)	103		103,2(1),	102,8(2)	103	
S05–S06–S07, S08–S09–S10	108,7(2),	106,8(2)	108		106,8(1),	107,7(2)	107	
S06–S07–S08, S07–S08–S09	111,1(2),	108,7(2)	110		107,7(2),	106,6(2)	107	
Torsionswinkel [Grad]								
S13–S01–S02–S03, S12–S13–S01–S02	– 86,7(1),	– 86,0(2)	– 86	85	– 85,5(2),	– 88,4(2)	– 87	85
S01–S02–S03–S04, S11–S12–S13–S01	92,2(2),	90,9(2)	92		89,7(2),	101,4(2)	98	
S02–S03–S04–S05, S10–S11–S12–S13	82,9(2),	88,5(2)	86		77,5(2),	79,2(2)	78	
S03–S04–S05–S06, S09–S10–S11–S12	– 88,4(2),	– 87,5(2)	– 88		– 94,3(2),	– 88,4(2)	– 91	
S04–S05–S06–S07, S08–S09–S10–S11	– 116,3(2),	– 113,1(2)	– 115		– 114,1(2),	– 111,2(2)	– 112	
S05–S06–S07–S08, S07–S08–S09–S10	74,6(2),	70,2(2)	72		79,0(2),	71,9(2)	74	
S06–S07–S08–S09	30,9(2)		31		29,5(2)		30	

ihre Umgebung im Kristall mit C₁ keine besondere Symmetrie aufweist. Die zweizählige Drehachse des Moleküls 1 (2) geht durch die Atome S101 (S201) und halbiert die Bindung S106–S107 beim S₁₁ bzw. die Bindung S107–S108 (S207–S208) beim S₁₃.

Die Symmetrie C₂ wird jeweils von den Molekülen 1 besser genähert, wie die folgende Zusammenstellung der maximalen Abweichungen äquivalenter Bindungslängen (d), Valenzwinkel (α) und Torsionswinkel (τ) zeigt:

Δ _{max}	S ₁₁		S ₁₃	
	(1)	(2)	(1)	(2)
Δd (pm):	1,7	1,4	1,7	2,1
Δα (°):	1,6	1,2	2,4	1,1
Δτ (°):	6,1	8,5	5,6	11,7

Die beiden symmetrieunabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit besitzen jeweils gleiche Konformation. Dabei kann die Konformation der

S₁₁-Moleküle ebenso wie die der S₁₃-Moleküle formal aus dem S₁₂-Ring abgeleitet werden. Zur S₁₁-Konformation gelangt man, wenn ein S₃-Fragment (S006–S008 in Abb. 6) aus dem S₁₂-Ring entfernt und durch eine S₂-Gruppe (S106–S107) derart ersetzt wird, daß eine zweizählige Drehachse (horizontal in Abb. 6) und der Motivteil + – – + + – – + erhalten bleiben. Noch größer ist die strukturelle Ähnlichkeit zwischen S₁₃ und S₁₂. Um zur S₁₃-Konformation zu gelangen, ist nur ein Atom (S007) des S₁₂-Ringes zu entfernen und durch eine S₂-Gruppe (S107–S108) so zu ersetzen, daß eine zweizählige Drehachse (horizontal in Abb. 6) und das vollständige Motiv des S₁₂-Ringes erhalten bleiben.

In beiden Fällen ist der Torsionswinkelbetrag an der neueingefügten S₂-Gruppe (S₁₁: ~140°; S₁₃: ~30°) extrem verschieden von den übrigen Torsionswinkelbeträgen (S₁₁: 69–118°; S₁₃: 70–116°).

Obwohl die beiden symmetrieunabhängigen Moleküle jeweils gleiche Konformation besitzen, weisen äquivalente Bindungslängen (d), Valenzwinkel (α) und Torsionswinkel (τ) zum Teil erheblich unter-

Abb. 6. Vergleich der strukturell verwandten Moleküle S_{10} , S_{11} , S_{12} und S_{13} . In allen Fällen ist eine horizontal ausgerichtete Drehachse vorhanden. In der Aufsicht (links) sind die Vorzeichen der Torsionswinkel angegeben.

schiedliche Werte auf, wie die folgende Zusammenstellung der maximalen Abweichung zeigt:

$\Delta_{\max}$	S_{11}	S_{13}
Δd (pm):	3,3	3,9
$\Delta \alpha$ (°):	1,8	4,5
$\Delta \tau$ (°):	3,4	10,5

Besonders unterschiedlich lang scheinen die äquivalenten Bindungen $S_{106}-S_{107}$ (211,0 pm) und $S_{206}-S_{207}$ (207,7 pm) der beiden S_{11} -Moleküle sowie $S_{107}-S_{108}$ (207,4 pm) und $S_{207}-S_{208}$ (211,3 pm) der beiden S_{13} -Moleküle zu sein und das, obwohl die zugehörigen Torsionswinkel (S_{11} : $140,5/137,1^\circ$; S_{13} : $30,9/29,5^\circ$) sich jeweils kaum unterscheiden und nach den bisher in Schwefelringen gefundenen Wertepaaren τ/d ein Zusammenhang zwischen $|\tau|$ und d besteht, wie folgende Aufstellung beweist:

$ \tau $ [°]	d [pm]	
0,4	217,5	γ - S_7 [2]
66,5	209,7	β - S_{18} [16]
73,8	206,8	S_6 [17]
87,2	205,4	S_{12} in $S_{12} \cdot CS_2$ [18]
121,7	206,5	S_{10} in $S_6 \cdot S_{10}$ [19]
123,2	208,0	

Danach dürften das Molekül 1 der S_{11} -Struktur mit 211,0 pm ($140,5^\circ$) und das Molekül 2 der S_{13} -Struktur mit 211,3 pm ($29,5^\circ$) näher an den wahren Werten der Bindungslängen liegen. Im Falle der S_{13} -Struktur gibt es hierfür auch einen Hinweis seitens der Röntgenstrukturanalyse, wonach das S_{13} -Molekül 1 leicht fehlgeordnet sein dürfte (siehe Strukturbestimmung). Besondere intermolekulare Wechselwirkungen scheiden als Ursache aus; zwischen den Molekülen herrschen lediglich Kräfte vom van-der-Waals-Typ, wie aus den kürzesten intermolekularen Abständen hervorgeht (S_{11} : Tab. XI; S_{13} : Tab. XII).

Eine Projektion der Elementarzelle ohne störende Überlagerung der Moleküle gelang bei der S_{11} -Struktur nur in Richtung der relativ kurzen b -Achse

Tab. XI. Intermolekulare Abstände in S_{11} .

Intermolekulare Abstände [pm]	≤ 350
$S_{106}-S_{110}^3$	346,6(3)
$S_{206}-S_{210}^4$	345,9(3)
$S_{102}-S_{209}^4$	336,9(3)
$S_{111}-S_{201}^1$	338,2(3)
$S_{101}-S_{211}^2$	341,2(3)
$S_{109}-S_{202}$	342,2(3)
$S_{104}-S_{210}^2$	346,7(3)
$S_{110}-S_{204}^1$	348,4(3)
$S_{103}-S_{209}^4$	348,4(4)

Symmetrieoperationen:

- 1:** $2-x, 1-y, 1/2+z$; **2:** $1-x, 1-y, 1/2+z$;
3: $2-x, 1/2+y, z$; **4:** $1-x, 1/2+y, z$

Tab. XII. Intermolekulare Abstände in S_{13} .

Intermolekulare Abstände [pm] ≤ 350			
S 104–S 108 ¹	337,8(5)	S 102–S 205 ⁵	340,4(5)
S 110–S 112 ²	339,1(6)	S 108–S 209 ⁶	341,6(5)
S 108–S 109 ¹	339,7(6)	S 105–S 210 ¹	342,1(6)
		S 103–S 205 ⁵	344,5(5)
S 202–S 213 ⁴	343,6(4)	S 104–S 208 ³	347,5(5)
S 203–S 211 ⁶	349,0(5)	S 107–S 209 ⁷	349,3(5)

Symmetrieoperationen:

- 1:** $1-x, \bar{y}, \bar{z}$; **2:** $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; **3:** $1-x, 1/2+y, 1/2-z$; **4:** $\bar{x}, -1/2+y, 1/2-z$; **5:** $x, 1/2-y, 1/2+z$; **6:** $x, -1/2-y, 1/2+z$; **7:** $x, -1/2-y, -1/2+z$

(Abb. 7), bei der mehr isometrischen S_{13} -Elementarzelle überhaupt nicht, weshalb auf eine Abbildung verzichtet wurde.

Abb. 7. Projektion der S_{11} -Elementarzelle auf die a,c -Ebene. Mit 1 und 2 sind die beiden symmetrieunabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit bezeichnet.

Wie die S_{10} -Moleküle sind auch die Ringe S_{11} und S_{13} chiral. In den Kristallen liegen jeweils beide Enantiomere zu gleichen Teilen vor.

6. Diskussion

Aus den in dieser Arbeit beschriebenen experimentellen Untersuchungen können folgende allgemeine Schlußfolgerungen gezogen werden:

a) Im Prinzip ist es möglich, Schwefelringe beliebiger Größe zu synthetisieren, nachdem mit der Synthese von S_{11} aus S_6 über S_6Cl_2 ein Weg zur systematischen Ringvergrößerung aufgezeigt wurde. So wäre es beispielsweise möglich, S_{14} aus S_9 über S_9Cl_2 durch Reaktion mit Titanocenpentasulfid aufzubauen. Die jeweils geringen Ausbeuten der zwei Syntheseschritte

erfordern jedoch größere Mengen des Ausgangsproduktes S_n .

b) Die nunmehr bekannten Molekülstrukturen der Ringe S_n ($n = 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 18, 20$) zeigen, daß die Bindungsparameter d_{ss} (Bindungslänge), α_{ss}

Tab. XIII. Molekülparameter von Schwefelhomocyclen S_n und von polymerem Schwefel S_∞ nach entsprechenden Röntgenstrukturanalysen (Mittelwerte in Klammern); ^a = diese Arbeit.

Molekül	Kristall	Symmetrie der des Lage Moleküls	Bindungsabstände [pm]	Valenzwinkel [°]	Torsionswinkel [°]	Lit.
S_6	S_6	C_{3i} D_{3d}	206,8 (207)	102,6 (103)	73,8 (74)	[17]
	$S_6 \cdot S_{10}$	C_i $\approx D_{3d}$	206,1–206,4 (206)	102,1–103,1 (103)	73,5– 74,2 (74)	[19]
S_7	$S_7(\gamma)$	C_1 $\approx C_s$	199,7–217,5 (207)	101,9–107,4 (105)	0,4–108,8 (77)	[2]
	$S_7(\delta)$	C_1 $\approx C_s$	199,5–218,2 (207)	101,5–107,5 (105)	0,3–108,0 (76)	[2]
S_8	$S_8(\alpha)$	C_2 $\approx D_{4d}$	204,6–205,2 (205)	107,3–109,0 (108)	94,9–101,2 (99)	[21]
	$S_8(\beta; P2_1)$	C_1 $\approx D_{4d}$	204,0–205,7 (205)	105,8–109,2 (108)	95,7–101,6 (99)	[22]
	$S_8(\beta; P2_1/c)$	C_1 $\approx D_{4d}$	202,4–205,3 (204)	106,5–109,3 (108)	95,2–101,1 (99)	[23]
	$S_8(\gamma)$	C_2 $\approx D_{4d}$	202,3–206,0 (204)	106,8–108,5 (108)	97,9–100,1 (99)	[24]
S_{10}	S_{10}	C_2 $\approx D_2$	203,3–207,9 (206)	103,4–110,2 (106)	75,4–123,7 (96)	[19]
	$S_6 \cdot S_{10}$	C_2 $\approx D_2$	203,9–208,0 (206)	103,7–111,4 (106)	73,1–123,2 (96)	[19]
S_{11}	S_{11}	C_1 $\approx C_2$	203,2–211,0 (206)	103,3–108,6 (106)	69,3–140,5 (97)	a
S_{12}	S_{12}	C_{2h} $\approx D_{3d}$	204,8–205,7 (205)	105,4–107,4 (107)	86,0– 89,4 (88)	[18]
	$S_{12} \cdot CS_2$	D_{3d} D_{3d}	205,4 (205)	105,8–106,7 (106)	87,2 (87)	[18]
S_{13}	S_{13}	C_1 $\approx C_2$	197,8–211,3 (205)	102,8–111,1 (106)	29,5–116,3 (85)	a
α - S_{18}	$S_{18}(\alpha)$	C_1 $\approx C_{2h}$	204,4–206,7 (206)	103,8–108,3 (106)	79,5– 89,0 (84)	[25]
β - S_{18}	$S_{18}(\beta)$	C_i C_i	205,3–210,3 (208)	104,2–109,3 (106)	66,5– 87,8 (80)	[16]
S_{20}	S_{20}	C_2 $\approx D_4$	202,3–210,4 (204)	104,6–107,7 (106)	66,3– 89,9 (84)	[25]
S_∞	S_∞	Helix	206,6 (207)	106,0 (106)	85,2 (85)	[26]
Gesamtbereich			198 –218	102 –111	0 –141	

(Bindungswinkel) und τ_{ssss} (Torsionswinkel) in weiten Bereichen schwanken können (Tab. XIII). Dies gilt insbesondere für die Torsionswinkel, die im Bereich von 0 – 141° gefunden werden, woraus man schließen kann, daß die Torsionsbarrieren bei $\tau = 0^\circ$ und 180° nicht sehr hoch sein können. Die höchste thermische Stabilität (S_8) wird bei $\tau = 99^\circ$ beobachtet, die geringste (S_7) bei $\tau = 0^\circ$. Die Länge einer SS-Bindung in einem Ring S_n ist eine eindeutige Funktion des zugehörigen Torsionswinkels, wenn man die Bindungs-Bindungs-Wechselwirkung berücksichtigt [20].

c) Die thermische Stabilität der Schwefelmodifikationen bei 20°C ist keine eindeutige Funktion der Ringgröße. So ist S_{11} etwa so beständig wie S_6 und S_{10} , d. h. wesentlich beständiger als S_7 , aber unbeständiger als S_{12} . Insgesamt kann etwa folgende Reihe abnehmender Beständigkeit aufgestellt werden:

d) Die Kristallstrukturen von S_{11} und S_{13} zeigen zusammen mit den schon vorher bekannt gewesenen Strukturen von S_6 , γ - S_7 , δ - S_7 , S_{10} , $S_6 \cdot S_{10}$, S_8 , S_{12} , $S_{12} \cdot \text{CS}_2$, α - S_{18} , β - S_{18} und S_{20} , daß zwischen den Molekülen lediglich van-der-Waalsche Kräfte wirken. Eine spezielle intermolekulare Wechselwirkung wie bei den analogen Selenverbindungen ist nicht erkennbar.

7. Experimentelles [27]

$S_6\text{Cl}_2$: Zur selektiven Chlorierung von S_6 zu $S_6\text{Cl}_2$ wird eine nahezu gesättigte, auf 0°C gekühlte Lösung von 90 g Cyclohexaschwefel (0,469 mol) in 1,3 l CS_2 – entsprechend einem vierfachen Überschuß an S_6 – vorgelegt und unter Rühren innerhalb von 30 min tropfenweise mit 100 ml ($\triangleq$ 166 g) einer 4-proz. Cl_2 -Lösung (0,094 mol) in CCl_4 versetzt. Anschließend läßt man den Kolbeninhalt auf 20°C erwärmen und 60 min bei dieser Temperatur ausreagieren. Die Reaktionslösung wird danach bei 20°C am Rotationsverdampfer auf ungefähr 100 ml eingengt und der hierbei ausgefallene, überschüssige S_6 durch Filtration größtenteils zurückgewonnen. Nach dem Abziehen des restlichen Lösungsmittels vom Filtrat erhält man ein orangefarbenes Öl, aus dem noch gelöster S_6 , bis auf einen bei der S_{11} -Synthese nicht störenden Rest, durch mehrtägiges Kühlen auf -35°C auskristallisiert. Das viskose Dichlorhexasulfan wird in der Kälte durch vorsichtiges Pipettieren vom S_6 -Bodenkörper getrennt. Ausbeute: 15 g.

S_{11} : 5 g (0,015 mol) Cp_2TiS_5 werden in 80 ml CS_2 weitgehendst gelöst und unter Rühren bei 0°C innerhalb von 30 min tropfenweise mit 4 g „ $S_6\text{Cl}_2$ “, gelöst in 20 ml CS_2 , versetzt. Wenn nach etwa 3 h Reaktionsdauer die ursprünglich tiefdunkelrote, flüssige Phase der Reaktionsmischung eine hellorange Farbe aufweist, wird diese vom festen Cp_2TiCl_2 durch Filtration befreit, mit 50 ml CHCl_3 vermischt und bei 20°C im Vakuum auf ca. 50 ml eingengt, wobei bevorzugt CS_2 entfernt wird. Die dabei einsetzende Abscheidung eines öligen Schwefelgemisches wird durch weitere Zugabe von jetzt 100 ml CHCl_3 verstärkt. Die Lösung wird von dem ausgeschiedenen Öl dekantiert, filtriert und etwa 24 h auf -35°C gekühlt. Dabei kristallisieren 0,90 g roh- S_{11} , die bei zweifacher Umkristallisation aus CHCl_3 durch Lösen (in 1. 300 ml; 2. 200 ml), Einengen (auf 1. 125 ml; 2. 100 ml), Filtrieren und jeweils mehrtägiges Kühlen auf -35°C S_{11} -Kristalle in Form von Stäbchenbüscheln liefern. Ausbeute: 360 mg S_{11} (7% der Theorie).

$S_8\text{Cl}_2$: Zur Chlorierung von S_8 zu $S_8\text{Cl}_2$ wird eine hochkonzentrierte, kräftig gerührte S_8 -Lösung in CS_2 (160 g in 600 ml; 2,3-facher S_8 -Überschuß) von 0°C vorgelegt und innerhalb von 60 min mit 200 ml einer 4-proz. Cl_2 -Lösung in CCl_4 versetzt. Um die S_8 -Sättigungskonzentration durch den steigenden CCl_4 -Anteil im Lösungsmittel nicht zu überschreiten, läßt man den Kolbeninhalt gegen Ende des Zutropfens auf 20°C erwärmen und dann 3 h bei dieser Temperatur ausreagieren. Anschließend wird die Lösungsmittelmenge am Rotationsverdampfer bis auf ca. 100 ml reduziert und der hierbei auskristallisierte S_8 durch Filtration abgetrennt. Nach Abzug des restlichen Lösungsmittels erhält man ein intensiv orangefarbenes klares Öl, aus dem man den noch verbliebenen S_8 -Gehalt durch mehrtägiges Kühlen auf -35°C bis auf einen bei der S_{13} -Synthese inkaufzunehmenden Rest verringert. Das viskose Dichloroktasulfan wird in der Kälte durch vorsichtiges Pipettieren vom S_8 -Bodensatz getrennt. Ausbeute: 31 g.

S_{13} : 5,0 g Cp_2TiS_5 werden in 80 ml CS_2 suspendiert und bei 0°C mit 4,8 g „ $S_8\text{Cl}_2$ “, gelöst in 20 ml CS_2 , in langsamer Tropfenfolge versetzt (30 min). Nachdem die Reaktionsmischung bis zur Farbaufhellung nach hellorange weiterreagiert hat (etwa 2 h), filtriert man den entstandenen Bodenkörper von Cp_2TiCl_2 ab und wäscht mit 50 ml CS_2 nach. Zur Fällung eines öligen Schwefelgemisches wird das Filtrat anschließend wiederholt (3–4 mal) mit je 10 ml CHCl_3 vermischt, jeweils mehrere Stunden auf -35°C gekühlt und filtriert. Aus der so fast vollständig von öligem anfallendem Schwefel befreiten Lösung kristallisiert bei Zusatz von weiteren 70 ml CHCl_3 und Abkühlen

auf -35°C innerhalb von 5 Tagen 1,56 g roh- S_{13} , das bei zweimaliger Umkristallisation aus viel CHCl_3 durch Lösen (1. 1600 ml; 2. 1200 ml), Einengen (1. 200 ml; 2. ca. 150 ml), Filtrieren und jeweils mehrtägiges Kühlen auf -35°C reinen Cyclotridekaschwefel in gut ausgebildeten, klaren Kristallen liefert. Ausbeute: 290 mg (5%) S_{13} .

Infrarotspektren (CsCl-Preßlinge, 25°C , Perkin-Elmer-Spektralphotometer 580B); Wellenzahlen (cm^{-1}) und Intensitäten (s = stark, m = mittelstark, w = schwach, sh = Schulter):

S_{11} : 478 w, 466 sh, 460 m, 439 w, 406 w, 279 m, 263 s, 241 vs, 223 sh, 195 s.

S_{13} : 497 w, 461 m, 431 w, 419 w, 275 m-s, 261 s, 244 s, 224 sh, 197 m.

Ramanspektren von kristallinem S_{11} und S_{13} (Proben temperatur -100°C , Cary-82-Spektrometer mit

Tripelmonochromator, Kryptonlaser 674,1 nm); Wellenzahlen und – in Klammern – relative Intensitäten:

S_{11} : 480(19), 464(87), 442(6), 411(16), 286(3), 266(2), 248(3), 221(13), 201(4), 178(52), 169(35), 132(19), 110(sh), 102(7), 85(sh), 71(100), 53(76), 42(30), 33(20).

S_{13} : 497(11), 480(15), 461(100), 440(19), 413(9), 386(13), 286(sh), 281(15), 263(3), 246(7), 222(4), 202(19), 191(14), 174(32), 162(8), 136(37), 122(3), 102(31).

Für die HPLC-Messungen danken wir Herrn Dipl.-Chem. R. Strauss; für die Unterstützung mit Sachmitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie.

- [1] 101. Mitteilung über Schwefelverbindungen; 100. Mitt. s. R. Steudel und G. Holdt, *J. Chromat.* **361**, 379 (1986).
- [2] R. Steudel, J. Steidel, J. Pickardt, F. Schuster und R. Reinhardt, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1378 (1980).
- [3] R. Steudel, R. Reinhardt und T. Sandow, *Angew. Chem.* **89**, 757 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 716 (1977).
- [4] J. Passmore, G. Sutherland, P. Taylor, T. K. Whidden und P. S. White, *Inorg. Chem.* **20**, 3839 (1981).
- [5] R. Steudel und E.-M. Strauss, unveröffentlicht.
- [6] Review: R. Steudel, in A. Müller und B. Krebs (Herausg.): „Sulfur – Its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmosphere and Technology“, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 3.
- [7] R. Steudel, T. Sandow und J. Steidel, *Z. Naturforsch.* **40b**, 594 (1985).
- [8] Vorläufige Mitteilung: T. Sandow, J. Steidel und R. Steudel, *Angew. Chem.* **94**, 782 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 794 (1982).
- [9] F. Fehér, in G. Brauer (Herausg.): „Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie“, Bd. 1, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1975, S. 356.
- [10] R. Steudel, R. Strauss und D. Jensen, *Chemikerztg.* **109**, 349 (1985).
- [11] R. Steudel, J. Steidel und R. Reinhardt, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1548 (1983).
- [12] R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* **102**, 149 (1982).
- [13] XTL Structure Determination System (FORTRAN), Syntex Analytical Instruments Inc., 1976.
- [14] G. M. Sheldrick, Univ. of Cambridge, England 1976.
- [15] Vorläufige Mitteilung für S_{11} : J. Steidel und R. Steudel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1312.
- [16] T. Debaerdemaeker und A. Kutoglu, *Cryst. Struct. Comm.* **3**, 611 (1974).
- [17] J. Steidel, J. Pickardt und R. Steudel, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1554 (1978).
- [18] J. Steidel, R. Steudel und A. Kutoglu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **476**, 171 (1981).
- [19] R. Steudel, J. Steidel und R. Reinhardt, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1548 (1983).
- [20] R. Steudel, *Z. Naturforsch.* **38b**, 543 (1983).
- [21] P. Coppens, Y. W. Young, R. H. Blessing, W. F. Cooper und F. K. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 760 (1977).
- [22] L. M. Goldsmith und C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7580 (1977).
- [23] L. K. Templeton und D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **15**, 1999 (1976).
- [24] Y. Watanabe, *Acta Crystallogr.* **B30**, 1396 (1974).
- [25] M. Schmidt, E. Wilhelm, T. Debaerdemaeker, E. Hellner und A. Kutoglu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **405**, 153 (1974).
- [26] M. D. Lind und S. Geller, *J. Chem. Phys.* **51**, 348 (1969).
- [27] Bezüglich weiterer Einzelheiten siehe J. Steidel, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1983.