Darstellung von Cyclopentadekaschwefel (S₁₅) aus Titanocenpentasulfid und Sulfurylchlorid [1]

Synthesis of Cyclopentadecasulfur (S₁₅) from Titanocene Pentasulfide and Sulfuryl Chloride [1]

Reinhard Strauss and Ralf Steudel*

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

Z. Naturforsch. **43b**, 1151–1155 (1988); eingegangen am 20. Mai 1988

Elemental Sulfur, Raman Spectra, HPLC, Sulfur Rings

Titanocene pentasulfide reacts with sulfuryl chloride under suitable conditions to give a mixture of mainly S₁₀, S₁₅, and S₂₀ which can be separated by repeated crystallization and precipitation. Pure S₁₅ is obtained as a lemon-yellow powder at low temperatures which transforms to a sticky mass at 20 °C. Solutions of S₁₅ in CS₂ are stable at 20 °C for months. Pure S₁₅ does not decompose at 20 °C within a few hours. Raman spectra of S₁₅ show stretching vibrations at 409–480 cm⁻¹ and bending and torsional modes at < 270 cm⁻¹.

1. Einleitung

Von den derzeit bekannten cyclischen Schwefelmolekülen S_n (n = 5–30) wurden bislang die thermodynamisch instabilen Verbindungen mit n = 6, 7, 9–13, 18 und 20 in kristalliner Form rein dargestellt und durch Molekülspektren sowie z. T. durch Strukturanalysen charakterisiert [2–7]. Ein wichtiges Synthesekonzept ist hierbei die kinetisch kontrollierte Reaktion von Titanocenpentasulfid, (C₅H₅)₂TiS₅, mit Chlorsulfanen, S_mCl₂, durch die im Prinzip beliebig große Schwefelringe S_{m+5} erzeugt werden können [2, 7]. S₁₅ könnte danach durch Reaktion mit Dichlordekasulfan (m = 10) hergestellt werden, das jedoch im präparativen Maßstab nur schwer zugänglich ist (vgl. Gl. (1)). Eine zweite Möglichkeit bietet sich durch die Umsetzung mit Sulfurylchlorid, die gemäß Gl. (2)

im wesentlichen die Moleküle S₁₀, S₁₅ und S₂₀ (x = 2–4) liefert [6]. Die Verteilung dieser Produkte kann durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen so gesteuert werden, daß entweder bevorzugt S₁₀ entsteht oder neben S₁₀ größere Mengen an S₁₅ und S₂₀ gebildet werden. Auf diese Weise lassen sich S₁₀ bzw. S₂₀ in Substanz herstellen [2, 6].

Bei der S₂₀-Synthese nach Gleichung (2) fällt nach Abtrennung des S₂₀ ein Elementarschwefelgemisch an, das S₁₅ in präparativ verwertbaren Mengen enthält und das durch seine übrige Zusammensetzung zur Isolierung von S₁₅ geeignet ist. Zu diesem Zweck wurde ein Trennungsgang entwickelt, bei dem die unerwünschten Bestandteile des Gemisches schrittweise durch Fällung abgereichert werden, so daß letztlich eine nahezu reine S₁₅-Lösung verbleibt, aus der Cyclopentadekaschwefel in reiner Form isoliert werden konnte. Die Kontrolle und Optimierung der Trennungsschritte erfolgt anhand von quantitativen HPLC-Analysen [8].

2. Ergebnisse

Abb. 1 zeigt das Chromatogramm einer aus 16,9 g (C₅H₅)₂TiS₅ (50 mmol) und 4 ml SO₂Cl₂ (50 mmol) erhaltenen Reaktionsmischung in Kohlendisulfid (Lösung A). Der Gesamtschwefelgehalt dieser Lösung betrug 7,9 g, davon entfielen 3,3 g auf S₁₀ (10 mmol), 1,4 g auf S₁₅ (2,9 mmol) und 0,8 g auf S₂₀ (1,2 mmol). Daneben waren in den Chromatogrammen S₆, S₇, S₈, S₉, S₁₁, S₁₄, S₁₆ und S₁₉ zu erkennen. Die Produktverteilung war praktisch unabhängig davon, ob mit stöchiometrischen Mengen Titanocenpentasulfid oder mit einem Überschuß gearbeitet wurde. Auch war es gleichgültig, welcher Reaktionspartner vorgelegt und welcher zugegeben wurde und ob die Reaktion bei 20 °C oder beim Siedepunkt der Lösung (48 °C) durchgeführt wurde. Zur Abtrennung der relativ schwerlöslichen größeren Schwefelringe und der Hautmenge des S₁₀ wurde die Mi-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Steudel.

Abb. 1. Chromatogramm der Reaktionsmischung von Titanocenpentasulfid und Sulfurylchlorid (Molverhältnis 1:1; Lösung A). Die beiden großen Peaks vor dem CS_2 -Peak repräsentieren Titanocendichlorid und -pentasulfid, alle Peaks hinter dem CS_2 -Peak stellen Schwefelhomocyclen dar (Abszisse: Retentionszeit; der Injektionszeitpunkt ist durch einen Pfeil markiert).

Abb. 2. a: HPLC-Analyse der Lösung B (oben); b: Chromatogramm der Lösung C (unten).

schung mit S_6 versetzt, das mit S_{10} ein schwerlösliches Addukt $S_6 \cdot S_{10}$ bildet [9], und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Abb. 2a zeigt die Zusammensetzung der Lösung nach diesem Reinigungsschritt (Lösung B). Eine noch weitergehende Abreicherung von S_{20} und S_{25} wird durch Versetzen der CS_2 -Lösung mit $CHCl_3$ und Kühlen auf $-20^\circ C$ erreicht (Lösung C; Abb. 2b). Aus Lösung C kann S_{15} bei $-20^\circ C$ mit einer Mischung aus Chloroform und *n*-Pentan (1:1 v/v) als zitronengelber Niederschlag gefällt werden. Eine Lösung dieses Niederschlages in CS_2 (Lösung D; Abb. 3) enthielt praktisch nur noch S_{15} ; die Identität der Verbindung ergibt sich eindeutig aus der Retentionszeit, die eine Funktion der Ringgröße ist [8, 10]. Da die Chromatogramme in Abb. 1–3 alle normiert wurden (gleiche Höhe des CS_2 -Peaks) und unter identischen Verdünnungsbedingungen gemessen wurden [11], gibt die Fläche unter den S_{15} -Peaks die jeweilige Masse an S_{15} an, die nach den einzelnen Reinigungsschritten noch verblieben ist. Dabei ergab sich, daß Lösung D noch 0,3 g S_{15} enthielt, d. h. 21% der in Lösung A vorhandenen Masse. Außerdem wurden in Lösung D ca. 0,06 g Schwefel anderer Ringgrößen nachgewiesen. Diese Lösung war bei $23^\circ C$ und Lichtausschluß monatelang unverändert haltbar. Zur weiteren Reinigung wurde das in Lösung D enthaltene S_{15} in Toluol überführt und bei $-78^\circ C$ auskristallisiert. In dem zitronengelben Pulver (Ausbeute 0,2 g) waren nur noch Spuren von S_{14} , S_{16} und S_{19} nachweisbar.

Kristallisationsversuche mit den Lösungsmitteln Kohlendisulfid, Toluol, Dichlormethan und Trichlormethan bei Temperaturen zwischen $+10$ und $-78^\circ C$ scheiterten. Hierbei zeigte es sich, daß S_{15} in Lösung zur Übersättigung neigt, die sich auch durch Impfung nicht aufheben läßt. Aus leicht übersättig-

Abb. 3. Chromatogramm der Lösung D, die praktisch nur noch S_{15} enthält.

ten Lösungen fällt S₁₅ meist in Form hellgelber, voluminöser Flocken aus, die immer geringe Mengen S₁₄ und S₁₆ enthalten und bei Raumtemperatur zu einem harzartigen Festkörper zusammenfallen.

S₁₅ löst sich bei Raumtemperatur (23 °C) gut und mit intensiv gelber Farbe in Kohlendisulfid sowie in geringer Menge in Toluol (ca. 1 g/l), Trichlormethan (ca. 0,5 g/l) und Dichlormethan (ca. 0,3 g/l); Lösungen in den letztgenannten Solvenzien besitzen eine allenfalls blaßgelbe Farbe und neigen beim Abkühlen stark zur Übersättigung.

Aus konzentrierten Lösungen in Toluol wird S₁₅ als gelbes Pulver isoliert, das auch bei –78 °C seine Farbe beibehält und bei 23 °C über mehrere Stunden unzersetzt haltbar ist. Unter Lichtausschluß sind homogene S₁₅-Lösungen in Trichlormethan und Dichlormethan mindestens 7 Tage bzw. in Kohlendisulfid und Toluol mindestens 6 Monate bei 23 °C haltbar; nach wesentlich längerer Lagerung zeigen verdünnte Lösungen in Kohlendisulfid oder Toluol eine langsame Zersetzung von S₁₅ zu S₇ und S₈; die Zersetzungsgeschwindigkeit hängt entscheidend von der Reinheit des betreffenden Lösungsmittels ab.

Das UV-Spektrum von S₁₅ in Methanol ist für ringförmige Schwefelmoleküle charakteristisch und weist ein Absorptionsmaximum bei 220 nm sowie eine breite Schulter bei 290 nm auf, die gegenüber den entsprechenden Banden kleinerer Moleküle in den längerwelligen Spektralbereich verschoben ist [12].

Abb. 4a zeigt das Ramanspektrum einer hochkonzentrierten, glasig erstarrten S₁₅-Lösung in Kohlendisulfid und Abb. 4b das Spektrum von festem S₁₅, das aus einer bei –25 °C übersättigten Dichlormethanolösung in Form gelber Flocken ausgefallen war. Die beiden Ramanspektren sind verschieden von den Spektren aller bisher bekannten Schwefelmodifikationen [3], und das Fehlen von S₈-Linien zeigt, daß sich S₁₅ im Licht des Kryptonlasers (647,1 nm) bei –100 ± 20 °C nicht zersetzt [13].

3. Diskussion

Die Molekülstruktur von S₁₅ ist unbekannt und kann auch nicht vorhergesagt werden, obwohl die Strukturen zahlreicher Schwefelhomocyclen experimentell bestimmt wurden. Andere ungeradzahlige S_n-Moleküle wie S₇ [14], S₉ [15], S₁₁ [4] und S₁₃ [4] sind von geringer Symmetrie (C₁, C₂ oder C_s). Die Punktgruppe C_s führt zu charakteristischen Linien im Ramanspektrum [16], die in den Spektren von S₁₅ nicht auftreten, so daß diese Punktgruppe ausge-

schlossen werden kann. Unwahrscheinlich ist auch eine hohe Symmetrie mit fünfzähliger Drehachse. Wahrscheinlich liegt der S₁₅-Ring sogar in verschiedenen, leicht ineinander umwandelbaren Konformationen vor, und dies mag der Grund für das schlechte Kristallisiervermögen sein.

Aus den Ramanspektren können einige Informationen über die SS-Kernabstände und SSSS-Torsionswinkel des S₁₅-Moleküls entnommen werden. Zwischen den Wellenzahlen der SS-Valenzschwingungen und den SS-Kernabständen der betreffenden Bindungen gibt es eine Korrelation [17], die es erlaubt, die Abstände zu schätzen. Die für das Molekül bei niedriger Symmetrie zu erwartenden 15 Valenzschwingungen führen wegen zufälliger Entartungen zu nur vier Ramanlinien und einer Schulter (bei ca. 480 cm^{–1}) im Streckschwingungsbereich von 400–480 cm^{–1}. Dieser Sachverhalt ähnelt dem im Falle von S₁₀ [9] und S₁₁ [4] und die mittlere Wellenzahl von ca. 440 cm^{–1} entspricht einem mittleren SS-Abstand von 207 pm in S₁₅. Alle SS-Bindungen sollten im Bereich 203–210 pm liegen, der den Grenzwerten der Wellenzahlen von 410 und 480 cm^{–1} entspricht. Zwischen den Kernabständen und Torsionswinkeln von S_n-Homocyclen existiert ebenfalls eine Korrelation [18]. Danach entsprechen den Abständen im Bereich 203–210 pm Torsionswinkel im Intervall 30–140°, d. h. extreme Konformationen mit nahezu planarer Anordnung von vier benachbarten Atomen können ausgeschlossen werden.

Die Deformationsschwingungen des S₁₅-Moleküls (<270 cm^{–1}) sind wie bei anderen Schwefelringen deutlich von den Valenzschwingungen abgesetzt. Zu erwarten sind 24 Deformationen und Torsionsschwingungen, aber nur 10 Signale treten im Bereich 100–270 cm^{–1} auf.

4. Experimentelles

Chemikalien: Alle Lösungsmittel waren analysenrein und wurden über P₄O₁₀ destilliert; Titanocenpentasulfid wurde nach Lit. [6] hergestellt.

Hochdruckflüssigkeitschromatographie: Perkin-Elmer-Pumpe und LC75-UV-Detektor mit variabler Wellenlänge (254 nm); Radial-Pak-10C 18-Trennsäule (Waters-Millipore), Elutionsmittel: Methanol/Ethanol/Cyclohexangemisch (60/7/33, v/v/v), Fließgeschwindigkeit 4 ml/min; wegen weiterer Einzelheiten einschließlich der Kalibrierung des Systems für die quantitative Analyse s. Lit. [8, 10, 11].

Spektroskopie: Ein Ramanspektrometer (Instruments S. A.) mit U1000-Doppelmonochromator

Abb. 4. a: Ramanspektrum von S_{15} in glasig erstarrtem Kohlendisulfid bei $-120^\circ C$. Wellenzahlen (relative Intensitäten in Klammern): 169 (17), 181 (16), 192 (17), 201 (9), 218 (16), 244 (10), 265 (11), 411 (9), 427 (13), 450 (38), 463 (100) cm^{-1} . CS_2 weist in diesem Bereich keine Linien auf.

b: Ramanspektrum von festem S_{15} in Dichlormethansuspension bei $-80^\circ C$. Wellenzahlen (Intensitäten in Klammern): 109 (21), 119 (29), 146 (16), 165 (24), 179 (21), 189 (26), 204 (3), 216 (4), 241 (5), 256 (3), 409 (13), 425 (13), 445 (41), 461 (100) cm^{-1} . Die starke Linie bei $283\ cm^{-1}$ stammt vom CH_2Cl_2 .

(Jobin—Yvon) und GaAs-Photomultiplier sowie Kryptonionenlaser (647,1 nm; Spectra Physics), wurde eingesetzt. Die Probenkühlung erfolgte mit einem kalten Stickstoffstrom in einem selbstgebauten Kryostaten.

Darstellung von S₁₅: Bei Raumtemperatur (23 °C) werden 16,9 g (50 mmol) Cp₂TiS₅ in 600 ml CS₂ (dest. über P₄O₁₀) für 10 min kräftig gerührt, 4 ml (50 mmol) destilliertes SO₂Cl₂ zügig zupipettiert und für 30 min nachgerührt. Die Reaktionslösung, die durch einen geringen Cp₂TiS₅-Überschuß kirsch- bis dunkelrot gefärbt sein sollte, wird anschließend vom ausgefallenen Cp₂TiCl₂ abfiltriert und bei 70 °C Wasserbadtemperatur auf 200 ml eingengt (Cp = C₅H₅). Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Volumen der Lösung geprüft und ggf. mit CS₂ auf 200 ml aufgefüllt (Lösung A). Zur HPLC-Analyse werden 1,0 ml der Lösung A entnommen, im Meßkolben auf 50 ml verdünnt und injiziert.

Lösung A wird mit 3,2 g (17 mmol) S₆ versetzt, für 30 min gerührt, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat (analysenrein) getrocknet und auf –78 °C abgekühlt. Nach 7–10 d wird vom gelben Niederschlag kalt abgesaugt und das Filtrat auf 23 °C erwärmt (Lösung B). Der Niederschlag wird sofort bei 23 °C mit 50 ml CS₂ extrahiert und dabei mechanisch zerkleinert (15 min); das verbleibende fahlgelbe S₂₀ (0,4–0,8 g) wird anschließend bis zur Farblosigkeit der Extrakte mit jeweils 50 ml CHCl₃ (p. a.) gewaschen und luftgetrocknet.

Lösung B wird nach dem Trocknen mit MgSO₄ auf 60 ml eingengt, mit 90 ml CHCl₃ versetzt und zur

Abscheidung der noch vorhandenen größeren Schwefelringe auf –20 °C abgekühlt, die nach 3 d abfiltriert werden. Das Filtrat (Lösung C) enthält noch 0,7–0,9 g S₁₅.

Lösung C wird mit MgSO₄ getrocknet, auf –20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit einer vorgekühlten Mischung aus 150 ml CHCl₃ und 150 ml *n*-Pentan (dest. über P₄O₁₀) unter Umschwenken versetzt, wobei sich S₁₅ unter sofortiger Eintrübung der Lösung als zitronengelber Niederschlag abzuscheiden beginnt. Nach 24 h wird die überstehende Lösung kalt dekantiert und der verbleibende klebrige Festkörper sofort bei 23 °C in 150 ml CS₂ aufgenommen und getrocknet (Lösung D). Aus der dekantierten Lösung, die neben S₁₅ alle kleineren Ringe enthält, ist eine weitere Abtrennung von S₁₅ nicht möglich.

Zur weiteren Reinigung wird das in Lösung D befindliche S₁₅ in Toluol überführt. Hierzu wird Lösung D mit 500 ml Toluol vermischt und bei 50 °C im Wasserstrahlvakuum auf 200 ml eingengt; anschließend setzt man 300 ml Toluol zu, engt erneut auf 200 ml ein, wiederholt diesen Vorgang noch einmal und kühlt die resultierende gelbe Toluolphase auf –78 °C ab. Das nach 4 d als zitronengelbes Pulver ausgefallene S₁₅ (0,2 g), das noch leicht durch S₁₄, S₁₆ und S₁₉ verunreinigt ist, wird kalt abgesaugt, mit kaltem *n*-Pentan gewaschen und bei –78 °C gelagert.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für Unterstützung.

- [1] 121. Mitteilung über Schwefelverbindungen; 120. Mitteilung s. P. Lenain, E. Picquenard, J. Corset, D. Jensen und R. Steudel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.
- [2] M. Schmidt, Angew. Chem. **85**, 474 (1973); M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf und E. Wilhelm, Angew. Chem. **80**, 660 (1968).
- [3] R. Steudel, in I. Haiduc und D. B. Sowerby (eds): The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles, Vol. 2, p. 737–768, Academic Press, London (1987); R. Steudel, Topics Curr. Chem. **102**, 149 (1982); R. Steudel, in A. Müller und B. Krebs (eds): Sulfur: The Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmospere and Technology, p. 3–37, Elsevier Science Publ., Amsterdam (1984).
- [4] T. Sandow, J. Steidel und R. Steudel, Angew. Chem. **94**, 782 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 794 (1982); J. Steidel und R. Steudel, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1982**, 1312; R. Steudel, J. Steidel und T. Sandow, Z. Naturforsch. **41b**, 958 (1986).
- [5] E.-M. Strauss und R. Steudel, Z. Naturforsch. **42b**, 682 (1987).
- [6] R. Steudel und R. Strauss, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1984**, 1775.
- [7] R. Steudel, R. Strauss und D. Jensen, Chemikerztg. **109**, 349 (1985).
- [8] R. Strauss und R. Steudel, Fresenius Z. Anal. Chem. **326**, 543 (1987).
- [9] R. Steudel und J. Steidel, Z. Naturforsch. **38b**, 1548 (1983); R. Steudel, J. Steidel, T. Sandow und F. Schuster, Z. Naturforsch. **33b**, 1198 (1978).
- [10] R. Steudel, H.-J. Mäusle, D. Rosenbauer, H. Möckel und T. Freyholdt, Angew. Chem. **93**, 402 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 394 (1981).
- [11] Wegen weiterer experimenteller Details s. R. Strauss, Dissertation, Techn. Univ. Berlin (1987).
- [12] R. Steudel, D. Jensen, P. Winchen und P. Hugo, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **92**, 118 (1988).
- [13] Allenfalls kann die schwache Linie bei 218 cm^{–1} in Abb. 4a teilweise dem Molekül S₈ zugeordnet werden.
- [14] R. Steudel, J. Steidel, J. Pickardt, F. Schuster und R. Reinhardt, Z. Naturforsch. **35b**, 1378 (1980).
- [15] R. Steudel, T. Sandow und J. Steidel, Z. Naturforsch. **40b**, 594 (1985).
- [16] R. Steudel und F. Schuster, J. Mol. Struct. **44**, 143 (1978).
- [17] R. Steudel, Topics Curr. Chem. **102**, 149 (1982); R. Steudel, Z. Naturforsch. **30b**, 281 (1975).
- [18] R. Steudel, Z. Naturforsch. **38b**, 543 (1983).