Synthese und Kristallstruktur von $[\text{Na}(\text{15-Krone-5})]_2\text{S}_6$

Synthesis and Crystal Structure of $[\text{Na}(\text{15-crown-5})]_2\text{S}_6$

Alfred-Dirk Bacher und Ulrich Müller*

Fachbereich Chemie der Universität, Hans-Meerwein-Straße, D-W-3550 Marburg

Z. Naturforsch. **47b**, 1063–1066 (1992); eingegangen am 6. Februar 1992

Sodium-Crown Hexasulfide, Synthesis, Crystal Structure

$[\text{Na}(\text{15-crown-5})]_2\text{S}_6$ was obtained from Na_2S_4 and 15-crown-5 in acetonitrile. Its crystal structure was determined by X-ray diffraction with 2968 observed reflexions, $R = 0.119$. Crystal data: $a = 861.4(9)$, $b = 1006(1)$, $c = 2097(1)$ pm, $\alpha = 89.7(1)$, $\beta = 100.20(8)$, $\gamma = 114.6(1)^\circ$, $Z = 2$, space group $P\bar{1}$. The chain-like S_6^{2-} ion has transoid conformations, each of its terminal atoms is in contact with one Na^+ ion which in turn is coordinated with one crown ether molecule.

Unter den *ca.* 30 strukturell untersuchten ionischen Polysulfiden S_n^{2-} mit kettenförmigem Aufbau [1] kennt man auch einige Hexasulfide [2–6]. Bei der Kristallisation aus Lösung wird die Kettenlänge von der Art des Kations mitbestimmt; ähnliches gilt auch für Polyselenide [7] und Polytelluride [8]. Mit Na^+ -Ionen, die mit je einem Kronenether-Molekül koordiniert sind, kristallisiert bei den Polyseleniden das Pentaselenid $[\text{Na}(\text{15-Krone-5})]_2\text{Se}_5$ [9], bei Polysulfiden dagegen das Hexasulfid; hierüber wird im folgenden berichtet.

Synthese und IR-Spektrum von $[\text{Na}(\text{15-Krone-5})]_2\text{S}_6$

Zur Herstellung von $[\text{Na}(\text{15-Krone-5})]_2\text{S}_6$ wird Na_2S_4 mit dem Kronenether in Acetonitril erwärmt. Beim Einengen und Abkühlen der Lösung scheidet es sich in Form orangefarbener Kristalle aus.

Im IR-Spektrum zeigt es neben den Schwingungen der Kronenether-Moleküle folgende Absorptionen im Bereich von 600 bis 100 cm^{-1} : 540 w, 520 w, 491 m, 452 sh, 408 w, 385 vw, 358 vw, 335 sh, 306 w, 235 m, 201 st, 176 st, 124 vw cm^{-1} (Intensitätsangaben vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, st = stark, sh = Schulter). Von diesen können die ersten sechs als S–S-Valenzschwingungen angesehen werden. Ihre Frequenzen liegen in dem Bereich, der auch bei ande-

ren Polysulfiden beobachtet wird [10], sie sind aber bis zu 8% höher als für ein Alkalihexasulfid berechnet [11].

Kristallstruktur von $[\text{Na}(\text{15-Krone-5})]_2\text{S}_6$

Tab. I enthält die Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturanalyse, Tab. II die Bindungsabstände und -winkel, Tab. III die Atomkoordinaten*.

Abb. 1 zeigt eine Baueinheit der Struktur. Ein kettenförmiges S_6^{2-} -Ion ist mit jedem seiner terminalen Atome an ein Na^+ -Ion koordiniert, das seinerseits mit einem Kronenether-Molekül verbunden ist. Die Baueinheit entspricht derjenigen im $[\text{Na}(\text{15-Krone-5})]_2\text{Se}_5$ [9], abgesehen von der um

Abb. 1. Die Baueinheit $\text{Krone-Na}^+-\text{S}_6^{2-}-\text{Na}^+-\text{Krone}$ mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 19°C).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Ulrich Müller.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 320416, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Gitterparameter	$a = 861,4(9)$, $b = 1006(1)$, $c = 2097(1)$ pm, $\alpha = 89,7(1)$, $\beta = 100,20(8)$, $\gamma = 114,6(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1621(3) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	$1,39 \text{ g cm}^{-3}$
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ (Graphit-Monochromator), $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Meßtemperatur	19°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	$10; 15^\circ < \theta < 20^\circ$
Meßbereich, Abtastungsmodus	$1,5 < \theta < 20^\circ$; ω - 2θ -scan, $\Delta\omega = (3 + 0,35 \tan \theta)^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	3794
Zahl der unabhängigen Reflexe	2968
Zahl der unbeobachteten Reflexe	905 mit $F < 3\sigma(F)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur
Linearer Absorptionskoeffizient μ	$4,9 \text{ cm}^{-1}$
Transmissionsfaktoren	100% bis 67,1% (relativ)
Strukturaufklärung	Direkte Methode
Verfeinerung	Minimieren von $\sum w(F_o - F_c)^2$, $w = 1/\sigma^2(F)$
Restriktionen	CH_2 -Gruppen als starre Gruppen behandelt (C–H 96 pm)
Bemerkung	Wegen sehr breiter Reflexe (große Mosaikverteilung) beschränkte Genauigkeit des Datensatzes
Verwendetes Rechenprogramm	[14]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	[15, 16]
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	11,8%
$wR = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	5,9%

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von $[\text{Na}(\text{15-Krone-5})]_2\text{S}_6$.

S(1)–S(2)	204,8(8)	S(4)–S(5)	200,9(9)
S(2)–S(3)	206,3(8)	S(5)–S(6)	204,0(8)
S(3)–S(4)	207,5(8)		
Na(1)⋯S(1)	282(1)	Na(2)⋯S(6)	277(1)
Na(1)⋯O(1)	250(1)	Na(2)⋯O(6)	240(2)
Na(1)⋯O(2)	247(2)	Na(2)⋯O(7)	251(2)
Na(1)⋯O(3)	239(2)	Na(2)⋯O(8)	244(2)
Na(1)⋯O(4)	245(1)	Na(2)⋯O(9)	242(2)
Na(1)⋯O(5)	240(2)	Na(2)⋯O(10)	256(2)
O(1,...5)–C mittel	141 bis 151(3) 146	O(6,...10)–C mittel	129 bis 149(4) 139
S(1)–S(2)–S(3)	110,2(3)	S(3)–S(4)–S(5)	109,8(4)
S(2)–S(3)–S(4)	109,5(3)	S(4)–S(5)–S(6)	109,6(4)
Na(1)⋯S(1)–S(2)	86,9(3)	Na(2)⋯S(6)–S(5)	95,2(3)
C–O(1,...5)–C	112 bis 115(1)	C–O(6,...10)–C	111 bis 120(2)
C–C–O(1,...5)	102 bis 112(2)	C–C–O(6,...10)	104 bis 122(3)
Torsionswinkel			
S(1)–S(2)–S(3)–S(4)	– 88,2(4)	S(2)–S(3)–S(4)–S(5)	– 79,4(4)
		S(3)–S(4)–S(5)–S(6)	– 78,8(4)
Na(1)–S(1)–S(2)–S(3)	– 146,4(3)	S(4)–S(5)–S(6)–Na(2)	– 57,4(4)

Tab. II. Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) in $[\text{Na}(\text{15-Krone-5})]_2\text{S}_6$.

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter U ($\text{\AA}^2$) für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor [17] $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
S(1)	0,3752(6)	0,2343(5)	0,1265(3)	0,059(2)
S(2)	0,4334(6)	0,0952(5)	0,1876(2)	0,056(2)
S(3)	0,2079(6)	−0,0793(5)	0,2001(2)	0,062(2)
S(4)	0,1176(6)	−0,0252(5)	0,2770(3)	0,068(3)
S(5)	0,2536(7)	−0,0466(6)	0,3616(3)	0,080(3)
S(6)	0,1643(6)	−0,2627(6)	0,3795(3)	0,089(3)
Na(1)	0,6854(8)	0,2886(7)	0,0823(3)	0,057(3)
Na(2)	−0,1760(8)	−0,3041(6)	0,3748(3)	0,061(3)
O(1)	0,863(1)	0,549(1)	0,1262(7)	0,052(5)
O(2)	0,685(2)	0,466(2)	0,0002(8)	0,065(7)
O(3)	0,783(1)	0,247(1)	−0,0123(7)	0,056(6)
O(4)	0,752(1)	0,074(1)	0,0886(8)	0,056(5)
O(5)	0,868(1)	0,304(2)	0,1853(6)	0,062(6)
O(6)	−0,416(2)	−0,479(2)	0,2987(8)	0,091(8)
O(7)	−0,323(2)	−0,186(2)	0,295(1)	0,091(8)
O(8)	−0,187(2)	−0,089(2)	0,4234(8)	0,078(7)
O(9)	−0,269(2)	−0,349(2)	0,4785(7)	0,099(8)
O(10)	−0,255(2)	−0,569(2)	0,403(1)	0,097(9)
C(1)	0,749(3)	0,612(2)	0,100(1)	0,08(1)
C(2)	0,754(2)	0,619(2)	0,028(1)	0,07(1)
C(3)	0,745(2)	0,448(2)	−0,058(1)	0,08(1)
C(4)	0,700(2)	0,288(2)	−0,0702(9)	0,068(9)
C(5)	0,768(2)	0,096(2)	−0,018(1)	0,07(1)
C(6)	0,856(2)	0,070(2)	0,044(1)	0,07(1)
C(7)	0,832(3)	0,069(2)	0,157(1)	0,08(1)
C(8)	0,965(2)	0,214(2)	0,186(1)	0,08(1)
C(9)	0,981(2)	0,456(2)	0,2172(9)	0,066(9)
C(10)	0,875(2)	0,535(2)	0,195(1)	0,067(9)
C(11)	−0,539(3)	−0,438(3)	0,270(1)	0,12(1)
C(12)	−0,453(3)	−0,285(4)	0,241(1)	0,13(2)
C(13)	−0,376(4)	−0,098(3)	0,319(2)	0,13(2)
C(14)	−0,259(4)	−0,021(3)	0,377(2)	0,12(2)
C(15)	−0,255(3)	−0,115(2)	0,475(1)	0,12(1)
C(16)	−0,198(3)	−0,217(3)	0,518(1)	0,10(1)
C(17)	−0,221(3)	−0,464(3)	0,509(1)	0,12(2)
C(18)	−0,306(3)	−0,597(3)	0,463(2)	0,12(2)
C(19)	−0,360(4)	−0,658(3)	0,349(2)	0,12(2)
C(20)	−0,492(3)	−0,621(3)	0,320(1)	0,10(1)

ein Atom längeren Polychalkogenidkette. Ein Na^+ -Ion ist in Kontakt mit fünf O-Atomen und einem S-Atom in einer stark verzerrten pentagonal-pyramidalen Anordnung. Die bindende Wechselwirkung zwischen Na^+ -Ion und dem betreffenden S-Atom kann im wesentlichen als Coulomb-Anziehung interpretiert werden; die Kontaktabstände (277 und 282 pm) entsprechen ungefähr der Summe der Ionenradien eines Na^+ - und eines S^{2-} -Ions [12]. Die Konformation des S_6^{2-} -Ions ist all-transoid mit Diederwinkeln zwischen 79 und 88°; man kann es als einen Ausschnitt aus einer Kette von Polyschwefel ansehen. Die S–S-Bindungsabstände entsprechen den Werten, die in anderen Polysulfiden beobachtet wurden [1–6].

Wie in Abb. 2 zu erkennen, sind alle Baueinheiten im Kristall zueinander parallel in Richtung $[1\bar{1}2]$ ausgerichtet. Die wie ein umgestülpter Regenschirm erscheinenden Krone- Na^+ -S-Gruppen von zwei verschiedenen Baueinheiten stehen sich versetzt gegenüber und umschließen ein Inversionszentrum. Eine Krone- $\text{Na}-\text{S}_6-\text{Na}$ -Krone-Baueinheit ist von acht gleichartigen Baueinheiten umhüllt, deren Kronen den schmalen S_6 -Hals umgeben. Die Packung hat große Ähnlichkeit zu der in $[\text{Na}(\text{15-Krone-5})]_2\text{Se}_5$ [9], wenn auch die Unterschiede einiger Parameter es nicht erlauben, die Strukturen als isotyp zu bezeichnen.

Abb. 2. Die Anordnung der Baueinheiten $[\text{Na-Krone}]_2\text{S}_6$ in der Elementarzelle (Stereobild).

Experimenteller Teil **$[\text{Na}(15\text{-Krone-5})]_2\text{S}_6$**

2 ml 15-Krone-5 (Pentaoxacyclopentadecan, zuvor i. Vak. entgast, 10,1 mmol) und 870 mg Na_2S_4 (5,0 mmol, hergestellt nach [13]) wurden in 40 ml trockenem Acetonitril 10 h unter Rückfluß gekocht. Eine geringe Menge Rückstand wurde heiß abfiltriert; nach Einengen auf 10 ml und Abkühlen

kristallisierte die orangefarbene Titelverbindung bei -30°C aus. Sie läßt sich aus Acetonitril umkristallisieren. – Ausbeute 1,41 g (41%).

$\text{Na}_2\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{S}_6$ (678,9 g/mol)

Gef. C 35,94 H 5,89 Na 6,76%,

Ber. C 35,39 H 5,94 Na 6,78%.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] I. Sens, A.-D. Bacher und U. Müller, Z. Naturforsch. **47b**, 819 (1992); dort weitere Literatur.
- [2] A. Hordvik und E. Sletten, Acta Chem. Scand. **22**, 3029 (1968).
- [3] S. C. Abraham und E. Grison, Acta Crystallogr. **6**, 206 (1953).
- [4] R. G. Teller, L. J. Krause und R. C. Haushalter, Inorg. Chem. **22**, 1809 (1983).
- [5] P. Böttcher und W. Flamm, Z. Naturforsch. **41b**, 405 (1986).
- [6] P. Böttcher und H. Buchkremer-Hermanns, Z. Naturforsch. **42b**, 272 (1987).
- [7] D. Fenske, G. Kräuter und K. Dehnicke, Angew. Chem. **102**, 420 (1990); dort weitere Literatur.
- [8] B. Schreiner, B. Neumüller und K. Dehnicke, Chemiker-Zeitung **115**, 326 (1991); dort weitere Literatur.
- [9] V. Müller, G. Frenzen und K. Dehnicke, Z. Naturforsch. **47b**, 205 (1992).
- [10] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen I. G. Thieme Verlag, Stuttgart (1981).
- [11] R. Steudel und F. Schuster, Z. Naturforsch. **32a**, 1313 (1977).
- [12] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. **A32**, 751 (1976).
- [13] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Aufl., Bd. I, S. 376. F. Enke Verlag, Stuttgart (1975).
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Release 4.0. Programme zur Kristallstrukturbestimmung. Siemens Analytical Instruments, Inc. Madison, WI, USA (1989).
- [15] D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr. **A24**, 321 (1968).
- [16] D. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- [17] W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. **12**, 609 (1959).