Darstellung und Kristallstruktur des Bis(dicyclohexylammonium)-heptasulfids [H₂N(C₆H₁₁)₂]₂S₇

Preparation and Crystal Structure of Bis(dicyclohexylammonium)-heptasulfide [H₂N(C₆H₁₁)₂]₂S₇

C. Müller⁺ und P. Böttcher^{*}

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-W-4000 Düsseldorf

Z. Naturforsch. **48b**, 90–92 (1993); eingegangen am 20. Juli 1992

Crystal Structure, Polychalcogenides

The reaction of dicyclohexylamine and sulphur (molar ratio 2:7) with H₂S in a mixture of dimethylformamide and formamide yields red crystals of bis(dicyclohexylammonium)heptasulfide. The compound crystallizes in the centrosymmetric space group P2₁/c, the lattice constants are $a = 9.787(2)$ Å, $b = 18.972(4)$ Å, $c = 17.118(3)$ Å, $\beta = 96,12(2)^\circ$. The S₇²⁻ chain has not the common helical *all-trans*-conformation, but a mixed conformation *trans-cis-trans* (sequence of the signs of torsion angles + + - - and - - + +).

Einleitung

Polysulfide M₂S_n mit mehr als fünf Schwefel-
atomen im kettenförmigen Anion S_n²⁻ erhält man
im allgemeinen nur dann, wenn man große, nieder-
geladene Kationen wie [K(crypt-2.2.2)]⁺ oder
[ER_{4-n}H_n]⁺ (E = N, P; R = Alkyl- oder Aryl-Rest)
einsetzt [1–14]. Werden hochsymmetrische Kationen
wie etwa Tetramethyl-, Tetrapropyl- oder
Tetrabutylammonium oder auch [Mcrypt-2.2.2]⁺
verwendet, dann liegen die S_n²⁻-Ketten in der Regel
in der helicalen *all-trans*-Konformation vor [2, 3,
7, 9, 11, 13].

Andere Konformationen kann man beispiels-
weise durch den Einsatz unsymmetrischer Kationen
erzwingen [1, 5, 8, 12, 14, 15]. Über ein weiteres
Beispiel dieser letztgenannten Art soll in der vor-
liegenden Arbeit berichtet werden [16].

Experimentelles

Zu 30 ml des Lösungsmittelgemisches Dimethyl-
formamid/Formamid im Volumenverhältnis 1:2
werden zunächst 3,0 g Dicyclohexylamin und an-
schließend 1,86 g doppelt sublimierter Schwefel
gegeben. (Die Einwaage entspricht einem Mol-
verhältnis Dicyclohexylamin:Schwefel = 2:7. Di-
cyclohexylamin wird durch fraktionierte Destilla-
tion unter vermindertem Druck, Dimethylform-
amid durch azeotrope Destillation mit Benzol/

Wasser und anschließende fraktionierte Destilla-
tion unter vermindertem Druck gereinigt. Form-
amid wird fraktioniert destilliert [17].)

Die entstandene Suspension wird auf 70 °C er-
wärmt und unter ständigem Rühren solange mit
getrocknetem H₂S (98%; Messer-Griesheim;
Trockentürme mit CaCl₂ und Kieselgel) versetzt,
bis die Lösung kein H₂S mehr absorbiert und an
einem am Gasaustritt angebrachten Blasenähler
Gasblasen auszutreten beginnen. Anschließend
wird die 70 °C warme Suspension solange gerührt,
bis eine klare rote Lösung entstanden ist. Kühlt
man die Lösung innerhalb von 24 h langsam auf
R.T. ab, kristallisiert Bis(dicyclohexylammonium)-
heptasulfid in Form gut ausgeprägter, leuchtend
roter Quader mit Kantenlängen bis zu einem Milli-
meter aus. Die Kristalle werden unter Argon-
Schutzgas abfiltriert, dreimal mit Ethylacetat (ge-
reinigt durch Destillation über P₂O₅) gewaschen
und am Vakuum getrocknet. Die Dichte der Sub-
stanz wird mit Hilfe der Schwebemethode zu
1,30 g/cm³ bestimmt.

Strukturbestimmung

Ein Kristall der in Tab. I genannten Abmessun-
gen wurde in ein Markröhrchen eingeschmolzen
und auf dem automatisierten Vierkreisdiffrakto-
meter P2₁/P3 der Firma Siemens vermessen. Alle
Meßdaten sind in Tab. I, die atomaren Lagepara-
meter in Tab. II aufgeführt*.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. Böttcher.

⁺ Diese Arbeit enthält Teile der geplanten Dissertation
des Autors.

* Listen aller Lage- und anisotroper Temperaturpara-
meter, weitere interatomare Abstände und Winkel so-
wie F_o/F_c-Listen sind beim Fachinformationszentrum
Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-techni-
sche Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leo-
poldshafen, hinterlegt und können unter Angabe der
Hinterlegungsnummer CSD 56483, der Autoren und
des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Kristallstrukturdaten.

Summenformel	$[H_2N(C_6H_{11})_2]_2S_7$
Raumgruppe	$P2_1/c$
Formeleinheiten	$Z = 4$
Kristallgröße	$0,3 \times 0,3 \times 0,4$ mm
röntg. Dichte	$1,238$ g cm $^{-3}$
exp. Dichte	$1,30$ g cm $^{-3}$
Meßbereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$; $0 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 23$, $-21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	6952
als beob. klassifiziert	$3476 F_o \geq 3\sigma F_o$
Strukturlösung und Strukturverfeinerung	SHELXTL-Plus [18]
Daten-Parameter-Verhältnis	11,7:1
Molmasse	589,1 amu
Gitterkonstanten	
a	= $9,787(2)$ Å
b	= $18,972(4)$ Å
c	= $17,118(3)$ Å
β	= $96,2(2)^\circ$
Mo K_α -Strahlung	Graphitmonochrom.
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,515$ mm $^{-1}$
Absorptionskorrektur	keine
Gewichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o + 0,0003 F_o^2$
Verfeinerte Parameter	298 (Wasserstoffatome nur mitgeführt)
R_{aniso} ; R_w^{aniso}	0,0628; 0,0638
Restelektronendichte	$0,36$ e Å $^{-3}$

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) (U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors).

Atom	x	y	z	U_{eq}
S1	-1076(2)	3362(1)	-143(1)	59(1)
S2	-2942(2)	3295(1)	274(1)	60(1)
S3	-2698(2)	3504(1)	1452(1)	63(1)
S4	-1647(2)	2687(1)	2030(1)	67(1)
S5	-3006(2)	1972(1)	2417(1)	77(1)
S6	-3433(2)	1237(1)	1555(1)	77(1)
S7	-1679(2)	701(1)	1441(1)	64(1)
N1	-733(4)	1625(2)	-33(2)	44(1)
C11	-1545(6)	1323(3)	-750(3)	50(2)
C12	-1287(6)	533(3)	-822(3)	59(2)
C13	-2167(6)	237(3)	-1531(3)	69(2)
C14	-3678(7)	396(4)	-1483(3)	84(3)
C15	-3911(6)	1165(3)	-1413(3)	74(3)
C16	-3026(5)	1472(3)	-702(3)	59(2)
C21	797(5)	1512(3)	53(3)	50(2)
C22	1414(6)	1852(3)	822(3)	60(2)
C23	2961(6)	1788(3)	923(4)	77(3)
C24	3590(7)	2109(4)	242(5)	101(3)
C25	2982(7)	1783(4)	-525(5)	104(4)
C26	1441(6)	1837(3)	-643(3)	72(2)
N2	-710(4)	4448(2)	-1625(2)	48(2)
C31	805(5)	4409(2)	-1652(3)	46(2)
C32	1601(5)	4641(3)	-910(3)	57(2)
C33	3142(6)	4571(3)	-985(4)	71(3)
C34	3540(6)	3829(3)	-1173(4)	79(3)
C35	2681(7)	3578(3)	-1916(3)	79(3)
C36	1155(6)	3651(3)	-1863(3)	63(2)
C41	-1335(5)	5149(3)	-1448(3)	47(2)
C42	-2862(6)	5047(3)	-1422(3)	68(2)
C43	-3562(6)	5734(3)	-1272(4)	86(3)
C44	-3278(6)	6278(3)	-1878(4)	80(3)
C45	-1755(6)	6387(3)	-1881(3)	70(2)
C46	-1039(6)	5700(3)	-2049(3)	56(2)

Strukturbeschreibung und Diskussion

Bis(dicyclohexylammonium)heptasulfid kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Alle Atome besetzen die allgemeine vierzählige Lage 4e.

Die Schwefelatome bilden unverzweigte Ketten mit Bindungslängen zwischen 2,02 und 2,06 Å und Bindungswinkeln von $107,9$ – $110,2^\circ$ (Abb. 1, Tab. III). Damit fügen sie sich in das von anderen Polysulfiden bekannte Bild ein. Das zentrale Schwefelatom S4 bildet zu seinen beiden Nachbarn die längsten, die beiden endständigen Schwefelatome S1 und S7 die kürzesten Schwefel-Schwefel-Bindungen aus. Die Konformation der Heptasulfidketten S_7^{2-} weicht von der *all-trans*-Konformation ab; die Vorzeichenfolge der Torsionswinkel (je zweimal $(++--)$ und $(--++)$) entspricht der in $(PPh_4)(NH_4)_2S_7 \cdot CH_3CN$ vorliegenden *trans-cis-trans*-Konformation [5].

Als Gegenion zu den zweifach negativ geladenen Polysulfidketten treten zwei kristallographisch unabhängige Dicyclohexylammonium-Kationen auf (Abb. 1). Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände nehmen Werte von 1,49 bis 1,54 Å an, die

Abb. 1. Im oberen Teil sind die beiden symmetrieunabhängigen Kationen $[H_2N(C_6H_{11})_2]^+$, im unteren eines der S_7^{2-} -Anionen (Abfolge der Vorzeichen der Diederwinkel $--++$) dargestellt. Die S-S-Bindungen [Å] sind unterstrichen, zusätzlich sind die Bindungswinkel $[\circ]$ angegeben.

Tab. III. Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°].

Heptasulfid-Anion			
S1-S2	2,035(2)	S1-S2-S3	108,6(1)
S2-S3	2,043(2)	S2-S3-S4	109,2(1)
S3-S4	2,054(2)	S3-S4-S5	110,2(1)
S4-S5	2,057(2)	S4-S5-S6	107,9(1)
S5-S6	2,041(2)	S5-S6-S7	107,6(1)
S6-S7	2,023(2)		
S1-S2-S3-S4	-69,7(1)	S3-S4-S5-S6	90,5(1)
S2-S3-S4-S5	-94,2(1)	S4-S5-S6-S7	65,4(1)
Wasserstoffbrücken			
S1...N1	3,316(4)	S1...H1b	2,423(4)
S1...N2	3,317(4)	S7...H1a	2,402(4)
S7...N1	3,285(4)	S1...H2a	2,435(4)
S7...N2	3,357(4)	S7a...H2b	2,503(4)
S7...H1a-N1	166,9(1)	S7a...H2b-N2	158,6(1)
S1...H1b-N1	171,6(1)	S1...H2a-N2	166,7(1)
H1b...S1...H2a	130,6(1)	H1a...S7...H2aa	134,9(1)

zugehörigen Bindungswinkel liegen zwischen 108 und 113°. Die Cyclohexyl-Substituenten der Kationen liegen in der Sesselkonformation vor und sind über äquatoriale Bindungen mit den zentralen Stickstoffatomen verknüpft. Sie nehmen dabei Lagen ein, in denen sie sich sterisch am geringsten beeinflussen. Die kürzesten Abstände der protonierten Stickstoffatome zu den endständigen Schwefelatomen der Ketten betragen 3,29–3,36 Å (Tab. III). Ähnliche Abstände findet man auch in anderen Verbindungen, in denen es zur Ausbildung von N-H...S-Wasserstoffbrückenbindungen kommt [1, 4, 10, 12, 14]. Es muß also auch hier von der Existenz von Wasserstoffbrückenbindun-

Abb. 2. Darstellung eines Ausschnittes der Struktur als Projektion auf die *b*-*c*-Ebene.

gen zwischen den Kationen und terminalen Schwefelatomen der Polysulfid-Anionen ausgegangen werden. Die Schwefel-Wasserstoff-Abstände in den Wasserstoffbrückenbindungen liegen im Bereich um 2,4 Å und die N-H...S-Winkel zwischen 158,6 und 171,6°. Von jedem Stickstoffatom gehen zwei Wasserstoffbrücken aus; das Stickstoffatom N1 wird dabei chelatartig von den beiden endständigen Schwefelatomen des Heptasulfid-Anions koordiniert, während das Stickstoffatom N2 eine verbrückende Funktion zwischen zwei S₇²⁻-Ketten übernimmt (Abb. 2). Die beiden Wasserstoffbrücken bilden dabei untereinander einen Winkel von 130,6° am N1-Atom und von 134,9° am N2-Atom aus. Die Schwefel- und Stickstoffatome werden auf diese Weise über Wasserstoffbrücken zu unendlich langen, gewellten Ketten verknüpft, die entlang der *c*-Achse verlaufen.

- [1] P. Böttcher, U. Kretschmann und H. Buchkremer, Z. Kristallogr. **159**, 20 (1982).
- [2] G. Kanatzidis, N. C. Baenziger und D. Coucouvanis, Inorg. Chem. **22**, 290 (1983).
- [3] R. G. Teller, L. J. Krause und R. C. Haushalter, Inorg. Chem. **22**, 1809 (1983).
- [4] P. Böttcher und H. Buchkremer-Hermanns, Z. Naturforsch. **39b**, 416 (1984).
- [5] A. Müller, E. Krickmeyer, M. Zimmermann, M. Römer, H. Bögge, M. Penk und K. Schmitz, Inorg. Chim. Acta **90**, L 69 (1984).
- [6] B. Czeska und Kurt Dehnicke, Z. Naturforsch. **40b**, 120 (1985).
- [7] P. Böttcher und W. Flamm, Z. Naturforsch. **41b**, 405 (1986).
- [8] T. Chivers, F. Edelmann, J. F. Richardson und K. J. Schmidt, Can. J. Chem. **64**, 1509 (1986).
- [9] P. Böttcher und W. Flamm, Z. Naturforsch. **41b**, 1000 (1986).
- [10] P. Böttcher und H. Buchkremer-Hermanns, Z. Naturforsch. **42b**, 267 (1987).
- [11] P. Böttcher und H. Buchkremer-Hermanns, Z. Naturforsch. **42b**, 272 (1987).
- [12] P. Böttcher und H. Buchkremer-Hermanns, Z. Naturforsch. **42b**, 431 (1987).
- [13] P. Böttcher und H. Buchkremer-Hermanns, J. Less-Common Met. **137**, 1 (1988).
- [14] A. Schliephake, H. Falius, H. Buchkremer-Hermanns und P. Böttcher, Z. Naturforsch. **43b**, 21 (1988).
- [15] S. Dev, E. Ramli, Th. B. Rauchfuss und S. R. Wilson, Inorg. Chem. **30**, 2514 (1991).
- [16] 8. Mitteilung über Polychalkogenide mit großen niedrig geladenen Kationen; 7. Mitteilung siehe H. Buchkremer-Hermanns und Peter Böttcher, Z. Naturforsch. **42b**, 431 (1987).
- [17] Organikum, Autorenkollektiv, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin (1988).
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA (1989).