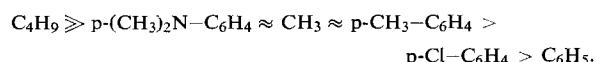


Alle in der Tabelle aufgeführten Ansätze wurden 10 Stunden gerührt und dann hydrolysiert. Die Austauschprodukte (1) und (1') wurden durch Mischproben und IR-Spektrenvergleiche identifiziert. Nach der Tabelle nimmt die Haftfestigkeit der Liganden R in folgender Reihe ab:



Die Formulierung dieser Austauschreaktionen über intermediäre sexiligante Arsenat(v)-Komplexe (2) wird durch die Tatsache gestützt, daß mittlerweile stabile organische At-Komplexe mit hexakoordiniertem Arsen zugänglich geworden sind [3].

Eingegangen am 18. Juli und 15. September 1966 [Z 329b]

[*] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen.

[1] G. Wittig u. D. Hellwinkel, Chem. Ber. 97, 769 (1965).

[2] D. Hellwinkel, Angew. Chem. 76, 382 (1964).

[3] D. Hellwinkel u. G. Kilthau, in Vorbereitung; G. Kilthau, Dissertation, Universität Heidelberg, 1965.

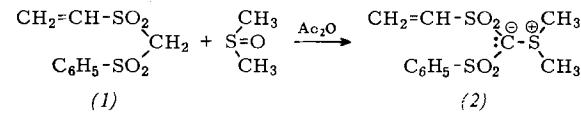
[4] Zum Ligandenaustausch an Triarylsinsen vgl. A. Maercker, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1960.

Dimethylsulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonylmethyliid

Von Dipl.-Chem. H. Diefenbach und Dr. H. Ringsdorf

Institut für Polymere der Universität Marburg

Bei Versuchen, die Protonen der $-\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_2$ -Gruppe von S-Vinyl-methylen-disulfonen^[1] unter Erhaltung der Vinylgruppe zu substituieren, konnte als erster Vertreter eines ungesättigten, polymerisationsfähigen Schwefel-Ylids das Dimethylsulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonyl-methyliid (2) dargestellt werden. Die Darstellungsmethode gleicht der zur Kondensation von Sulfoxiden mit Sulfonamiden^[2] oder methylenaktiven Verbindungen^[3].



Beim Erhitzen von 5 g S-Phenyl-S-vinylmethylene-disulfon (1) und 15 g Dimethylsulfoxid in 20 g Acetanhydrid setzte bei 120 °C exotherme Reaktion ein. Nach dem Abkühlen wurden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum (60 °C/2 Torr) abgezogen. Das Ylid erstarrte nach einigen Tagen und wurde aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 1,5 g (24,2%); Fp: 133,5–134,5 °C.

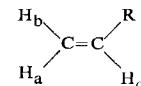
Die Elementaranalyse sowie die Spaltstücke und die höchste Masse (306) nach dem Massenspektrum beweisen die Zusammensetzung und das Molekulargewicht von (2)^[4]. Das Überwiegen der angegebenen Ylid-Struktur für (2) gegenüber einer möglichen Ylen-Struktur ($\text{C}=\text{S}\text{--}$) wird durch das UV-Spektrum (in 95-proz. Äthanol) bestätigt. Im Gegensatz zu der Ausgangsverbindung (1) ist die auf das aromatische System zurückzuführende Feinstruktur ($\lambda_{\max} = 261 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon_{\max} = 2,93$; $\lambda_{\max} = 267 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon_{\max} = 3,09$; $\lambda_{\max} = 274 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon_{\max} = 3,02$) nicht mehr erkennbar. Das Spektrum von (2) ist vielmehr mit einer breiten Bande hoher Intensität bei $\lambda_{\max} = 248 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon_{\max} = 3,93$) dem Spektrum des S,S'-Diphenyl-methylen-disulfon-Anions, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2-\text{CH}^{\ominus}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, ($\lambda_{\max} = 267 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon_{\max} = 3,85$) vergleichbar^[5].

Charakteristische Änderungen des IR- und NMR-Spektrums von (2) gegenüber (1) werden in Tabelle 1 und Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1. IR-Bandenlagen der SO_2 -Valenzschwingungen von (1) u. (2).

	(1)	(2)
$\nu_{\text{SO}_2} (\text{cm}^{-1})$	1317/1305	1300/1285
$\nu'_{\text{SO}_2} (\text{cm}^{-1})$	1160/1150	1135/1120

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen (τ) und Kopplungskonstanten (J) von (1) und (2) [gemessen in $(\text{D}_3\text{C})_2\text{SO}$, TMS als innerer Standard, bei 20 °C und 60 MHz].



	τ_a	τ_b	τ_c	J_{ac}	J_{bc}	$\tau_{\text{C}_6\text{H}_5}$	τ_{CH_3}	α [a]
(1)	3,64	3,68	2,91	9,5	17,0	2,1	—	0,37
(2)	4,23	4,03	3,07	9,8	16,3	2,3	7,07	0,28

$$[\text{a}] \quad \alpha = \frac{J_{bc}}{\nu_b - \nu_c} \quad \text{vgl. [6].}$$

Aus den chemischen Verschiebungen der Vinyl-Protonen sowie dem α -Wert^[6] von (2) (Tab. 2) ist die im Vergleich zu (1) erwartete relativ hohe Elektronendichte der Vinylgruppe des Ylids ersichtlich.

Eingegangen am 1. August 1966, ergänzt am 20. September 1966 [Z 330]

[1] H. Diefenbach, F. H. Müller u. H. Ringsdorf, Kolloid-Z., Z. Polymere 209, 141 (1966).

[2] D. S. Tarbell u. C. Weaver, J. Amer. chem. Soc. 63, 2939 (1941).

[3] W. J. Middleton, E. L. Bühlé, J. G. McNally jr. u. M. Zanger, J. org. Chemistry 30, 2384 (1965); R. Gompper u. H. Euchner, Chem. Ber. 99, 527 (1966).

[4] Herrn Dr. U. J. Zahorszky, Bochum, danken wir für die Aufnahme und Diskussion des Massenspektrums.

[5] E. A. Fehnel u. M. Carmack, J. Amer. chem. Soc. 71, 231 (1949).

[6] W. Brügel, Th. Ankel u. F. Krückeberg, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 1121 (1960).

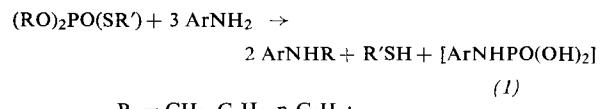
Arylammonium-polyphosphate aus O,O,S-Trialkylthiophosphaten und Arylaminen

Von Prof. Dr. G. Hilgetag, Dr. H. Teichmann und Dr. M. Krüger

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Trialkylphosphate alkylieren primäre aliphatische Amine unter Abgabe nur einer Alkylgruppe, die schwächer basischen primären aromatischen Amine dagegen unter Ausnutzung aller drei Alkylgruppen^[1]. Dialkylphosphorsäurechloride, -amide und -azide sind ebenfalls imstande, beide Alkylgruppen auf Arylamine zu übertragen; diese Reaktion wird zur Darstellung von Arylamidophosphorsäuren (1) empfohlen, die dabei angeblich entstehen sollen^[2].

Bei der analogen Reaktion von O,O,S-Trialkylthiophosphaten mit Arylaminen (Molverhältnis 1:3 bis 1:4,5; Temperatur 130 bis 160 °C) erhielten wir neben N-Alkylarylamin und Alkylmercaptan in hohen Ausbeuten Produkte, die mit den vermeintlichen Arylamidophosphorsäuren (1) – soweit beschrieben – identisch sind.



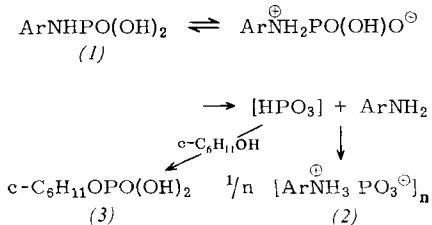
R = CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$;

R' = CH_3 , C_2H_5 ;

Ar = C_6H_5 , 4-Cl-C₆H₄, 4-CH₃-C₆H₄, 3-CH₃-C₆H₄, 2-CH₃-C₆H₄, 4-CH₃O-C₆H₄, β -Naphthyl.

Die Substanzen weisen exakt die analytische Zusammensetzung der entsprechenden Arylamidophosphorsäuren auf. Sie zeigen jedoch auffallend hohe, unscharfe Schmelzpunkte (Bereich 230 bis 300 °C), sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich und lassen sich nicht in bekannte Derivate von Arylamidophosphorsäuren (Salze, Ester, Dichloride) überführen. Die IR-Spektren enthalten keinen Hinweis auf eine P–N-Bindung, wohl aber eine ausgeprägte P–O–P-Bande bei 890 bis 940 cm⁻¹. Wie das ebenfalls wasserunlösliche Kurrolsche Kaliumsalz (KPO_3)_n^[3] lösen sich die Verbindungen meist gut in gesättigter NaCl-Lösung. Bei der Papierchromatographie solcher Lösungen bleiben die Substanzen hinter den noch trennbaren Oligophosphaten (bis n = 9) zurück.

Danach handelt es sich nicht um Arylamidophosphorsäuren (1), sondern um die mit ihnen isomeren Arylaminopolyposphate (2). Gleches gilt auch für auf anderen Wegen erhaltene Präparate^[4]. Die bereits unter den Darstellungsbedingungen erfolgende Umwandlung (1) → (2) entspricht dem Verhalten des Grundkörpers $H_2NPO_3H_2$ beim Erhitzen auf 100 °C^[5]. Bei Zusatz eines geeigneten Alkohols läßt sich die Metaphosphat-Zwischenstufe abfangen, z. B. als (3).



Während *O,O*-Dibutyl-*S*-äthylthiophosphat mit Anilin (Molverhältnis 1:4,4; 3,5 Std.; 160 °C) 81 % reines (2) (Ar = C₆H₅) liefert, gibt *O*-Butyl-*S*-äthyl-hydrogenthiophosphat unter gleichen Bedingungen nur 18 % unreines Produkt; Anilidophosphorsäuredialkylester dagegen reagieren mit Anilin glatt zu (2); *O,S*-Dimethyl-*O*-phenylthiophosphat gibt mit Anilin Anilidophosphorsäuremonophenylester. Daraus folgt, daß der Primärsschritt der Reaktion die Phosphorylierung des Amins zum Arylamidophosphorsäurediester ist, der dann zur (unbeständigen) Säure (1) entalkyliert wird.

Eingegangen am 31. August 1966 [Z 327]

- [1] Übersicht: G. Hilgetag u. H. Teichmann, Angew. Chem. 77, 1001 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 914 (1965).
- [2] F. L. Scott, R. Riordan u. P. D. Morton, J. org. Chemistry 27, 4255 (1962); US-Pat. 3159669 Pennsalt Chem. Corp., Erf.: F. L. Scott; Chem. Abstr. 62, 3974 (1965).
- [3] R. Klement u. J. Schmid, Z. anorg. allg. Chem. 290, 113 (1957).
- [4] H. Goldwhite u. B. C. Saunders, J. chem. Soc. (London) 1957, 2409; S.-O. Li, Acta chem. scand. 4, 610 (1950); S.-O. Li u. C.-P. Chang, Acta chim. sinica 23, 99 (1957); Chem. Abstr. 52, 14552 (1958).
- [5] M. Goehring u. J. Sambeth, Chem. Ber. 90, 232 (1957).

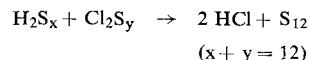
Cyclododecaschwefel, S₁₂ – eine neue Verbindung des Schwefels mit sich selbst

Von Prof. Dr. Max Schmidt und Dr. E. Wilhelm

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

In Schwefelschmelzen liegen unzählig viele Schwefelformen S_x mit x = 8 bis etwa 10⁶ in komplizierten, noch nicht aufgeklärten Gleichgewichten nebeneinander vor. Trotzdem sind bis jetzt erst zwei definierte Verbindungen isoliert worden: Cyclooctaschwefel, S₈ (als S_α, S_β und S_γ kristallisierend) und Cyclohexaschwefel, S₆ (S_δ)^[1]. Nach einem kürzlich entwickelten Verfahren^[2], das erstmalig die gezielte Synthese von Verbindungen gleichartiger Atome mit sich selbst ermöglicht und bis jetzt zu den unbeständigen Molekülen S₆ und S₁₀ ge-

führt hat (der äußerst instabile Cyclodecaschwefel, S₁₀, ist erst unzureichend charakterisiert), konnten wir nun als überraschend beständige neue Schwefelmodifikation Cyclododecaschwefel, S₁₂, darstellen:



S₁₂ bildet sich aus Sulfanen und Chlorsulfanen (x + y = 12) unter Anwendung des Verdünnungsprinzips in CS₂-Äther-Gemischen neben polymerem Schwefel in Form schwach gelblicher, rechteckiger Kristallstäbchen (aus Benzol). Sie schmelzen erst bei 148 °C (unter Zersetzung), d. h. wesentlich höher als alle bekannten Schwefelformen; die wieder erstarrte Schmelze besteht aus S₈, Fp = 119 °C, das sich über polymeren Schwefel bildet. Die Löslichkeit von S₁₂ in Benzol ist mit ca. 400 mg/Liter für osmometrische und ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen zu gering. Aber auch die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff (aus dem S₁₂ beim Einengen in Form farbloser Platten mit einer kreisförmigen Einbuchtung in der Mitte ausfällt; diese Platten enthalten Lösungsmittel und verwittern rasch unter CS₂-Abgabe) ist merkwürdigerweise gering (ca. 2 g/Liter), weshalb osmotische Molekulargewichtsbestimmungen nur Werte zwischen 377 und 390 liefern (Theorie 384).

S₁₂ ist im Vakuum nicht unzersetzt verdampfbar (oberhalb 148 °C Umwandlung in S₈ über polymere Formen), doch gelingt sein massenspektrometrischer Nachweis durch Einbringen in eine auf 90 bis 120 °C vorgeheizte Ionenquelle (das Spektrum mit S₁₂ als höchster Masse zeigt alle denkbaren Bruchstücke von S₁₀ bis S₂; Intensitätsverhältnis S₈:S₁₂ = 100:0,3; das Isotopenmuster des S₁₂⁺-Ions entspricht der Erwartung)^[3].

In seiner Reaktionsfähigkeit als Lewis-Säure, z. B. gegenüber (C₆H₅)₃P, liegt S₁₂ zwischen S₈ und S₆^[4].

Die Experimente zeigen, daß S₁₂, im Gegensatz zu einer Prognose Paulings^[5] viel beständiger als S₁₀ und S₆ ist. Die Prognose basiert auf der Annahme, daß Schwefel-Ketten oder -Ringe bei einem Bindungswinkel von ca. 105° umso stabiler sind, je mehr sich der Torsionswinkel dem Idealwert von ca. 100° nähert (Abweichung vom Idealwert bei S₈ ca. 1°, bei S₆ ca. 25°). Bei der für S₁₂ postulierten Anordnung der Atome in zwei Ebenen ergäbe sich eine Abweichung vom Idealwert des Torsionswinkels um ca. 30°. Die Strukturaufklärung^[6] hat aber gezeigt, daß die Schwefelatome in den Zwölfringen nicht in zwei, sondern in drei Ebenen angeordnet sind, wobei sich ein Torsionswinkel von ca. 107° ergibt. Diese relativ geringe Abweichung vom Idealwert erklärt die große Stabilität der neuen Schwefelmodifikation, die bei Raumtemperatur an der Luft haltbar ist und auch von Licht und Röntgenstrahlen selbst bei sehr langer Einwirkung nicht zerstört wird.

Beispiel zur Darstellung von S₁₂
 5 g S₄Cl₂ und 6,5 H₂S₈ werden in je 150 ml CS₂ gelöst und aus zwei mit Glasventilen (durch Mikroschrauben einstellbar) verschenen Tropfrührern im Verlauf von 25 Stunden gleichzeitig und gleichmäßig bei Zimmertemperatur in ein intensiv gerührtes Gemisch aus 900 ml Äther (über Na–K-Legierung getrocknet) und 300 ml reinstem CS₂ getropft. Der abgeschiedene Niederschlag (nach 12-stündigem Stehen) wird nach Abdekantieren der flüssigen Phase mehrfach mit 500 ml etwa 40 °C warmem reinem CS₂ behandelt. Vorsichtiges Einengen des Extraktes im Vakuum liefert 1,5 bis 2 g (15 bis 20%) S₁₂, das aus viel wasserfreiem Benzol umkristallisiert wird.

Eingegangen am 5. September 1966 [Z 326a]

- [1] B. Meyer: Elemental Sulfur. Wiley, New York 1965.
- [2] M. Schmidt u. E. Wilhelm, Inorg. nuclear Chem. Letters 1, 39 (1965).
- [3] J. Buchler, Angew. Chem. 78, 1021 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 11 (1966).
- [4] M. Schmidt u. G. Knippschild, unveröffentlicht.
- [5] L. Pauling, Proc. nat. Acad. Sci. USA 35, 495 (1949).
- [6] A. Kutoglu u. E. Hellner, Angew. Chem. 78, 1021 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 11 (1966).