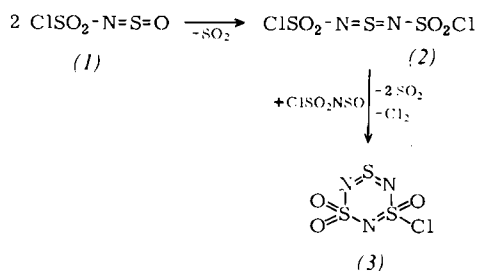


3-Chlor-1,3,5,2,4,6-thia-dithia(IV)triazin-1,1,3-trioxid^[1]

Von Herbert W. Roesky^[*]

N-Fluorsulfonyl-schwefeloxidimid, $\text{FSO}_2\text{N}=\text{S}=\text{O}$, reagiert mit Bortrichlorid in Methylenchlorid unter Fluor-Chlor-Austausch. *N*-Chlorsulfonyl-schwefeloxidimid^[2] (1) spaltet bereits bei Raumtemperatur Schwefeldioxid ab. Das dabei entstehende Bis(*N*-chlorsulfonylimido)schwefel (2) läßt sich destillativ nicht isolieren: Nach dem Abdestillieren von nicht umgesetztem (1) verbleibt ein fester, sublimierbarer, gelber Rückstand. Dies läßt auf folgenden Reaktionsablauf schließen:



SO_2 konnte IR- und massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Die Struktur des Produktes (3) wird durch das Ergebnis der Elementaranalyse, der Molekulargewichtsbestimmung sowie durch das Massen- und IR-Spektrum wahrscheinlich gemacht. (3), $\text{Fp} = 105\text{--}108^\circ\text{C}$, ist löslich in Benzol und Acetonitril und sehr hydrolyseempfindlich.

Das Massenspektrum des Schwefel-Stickstoff-Ringes (3) weist neben dem Molekülion $m/e = 223$ und 221 Fragmentionen mit $m/e = 186(\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_3)$, $143(\text{NSOCISN})$, $110(\text{SO}_2\text{NS})$, $83(\text{SOCl})$, $80(\text{SO}_2\text{NH}_2)$, $78(\text{SO}_2\text{N})$, $64(\text{SO}_2)$, $63(\text{SONH})$, $62(\text{SON})$, $48(\text{SO})$, $46(\text{NS})$ aus. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol zu 236 und 240 bestimmt.

IR-Spektrum (NaCl- und KBr-Bereich): 1350 sst, 1175 sst, 1125 sst, 1078 st, 1025 m, 800 st, 662 m, 632 st, 571 st, 482 s, 468 s cm^{-1} . Versuchsweise werden die Schwingungen bei 1350 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$ und zwischen 1200 und 1000 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{SO})$, $\nu(\text{SO})$ und $\nu(\text{S}=\text{N})$ zugeordnet.

Arbeitsvorschrift:

Durch eine Lösung von 1 mol FSO_2NSO in 500 ml Methylenchlorid leitet man einen kräftigen Strom BCl_3 , wobei ihre Temperatur auf etwa 35°C ansteigt. Nach beendeter Reaktion zu (1) wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand durch Destillation im Ölpumpenvakuum gereinigt: $\text{Kp} = 40\text{--}42^\circ\text{C}/1.2 \text{ Torr}^{[2]}$. Hierbei erhält man als Nebenprodukt bereits 2 g (3).

Werden 0.5 mol (1) 3 Wochen dem Tageslicht ausgesetzt oder 12 Std. mit einer UV-Lampe^[3] im Quarzkolben bestrahlt, so entwickelt sich SO_2 . Aus dem flüssigen Reaktionsprodukt läßt sich in einer Destillations-Sublimations-Apparatur (Ölpumpenvakuum) (3) isolieren, wobei die Badtemperatur 80°C nicht übersteigen soll. Die Verbindung

wurde zweimal bei $60\text{--}70^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$ durch Sublimation gereinigt, dann in Benzol gelöst und so von geringen Mengen unlöslicher Zersetzungsprodukte abgetrennt. Ausbeute: 5 g.

Eingegangen am 15. Januar 1971 [Z 354]

Die Struktur von polymerem 2,4-Hexadiinyl-bis(phenylurethan)^{[1][**]}

Von Erich Hädicke, E. C. Mez und C. H. Krauch sowie Gerhard Wegner und Johannes Kaiser^[*]

Durch topochemische Reaktionen lassen sich sowohl niedermolekulare^[2,3] als auch polymere Stoffe^[4,5] ohne Katalysatoren lediglich unter Ausnutzung der Packungseigenschaften organischer Moleküle strukturspezifisch und stereoselektiv erzeugen. Beispielsweise werden Kristalle von geeignet substituierten, monomeren Diacetylenen durch Wärme oder energiereiche Strahlung in makroskopische Polymerkristalle umgewandelt^[6]. Aufgrund kristallographischer und allgemeiner kristallchemischer Erwägungen war vorhergesagt worden, daß die Hauptkette dieser Polymeren ein vollkommen konjugiertes System darstellen müßte^[6]. Diese Annahme wird durch die Röntgenstrukturanalyse des polymeren 2,4-Hexadiinyl-bis(phenylurethans) bestätigt.

Für die dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse benutzen wir triklin Nadeln des Monomeren, die aus Dioxan/Wasser kristallisiert, sodann durch UV-Bestrahlung ($\lambda > 240 \text{ nm}$) polymerisiert und durch Extraktion mit Dioxan von nicht umgesetztem Monomerem befreit worden waren^[6]. Kristallographische Daten des Polymeren: $a = 4.89_1$, $b = 12.53_4$, $c = 16.77_5$ Å; $\alpha = 69.3_8$, $\beta = 96.8_1$, $\gamma = 96.2_0^\circ$; $d_{\text{exp}} = 1.37 \text{ g cm}^{-3}$; Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ und $1/2$ Molekül $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (Dioxan) im Symmetriezentrum ($d_{\text{ber}} = 1.37 \text{ g cm}^{-3}$). Auf unserem Einkristalldiffraktometer wurden mit CuK_α -Strahlung alle Reflexe bis $\theta \leq 51^\circ$ vermessen ($\theta/2\theta$ -Abtastung, 5-Wert-Messung). Von den 2035 Reflexen wurden nur 86 nicht beobachtet ($J < 2\sigma$).

Durch Tripelproduktmethoden^[7] wurden von den 400 stärksten Reflexen 281 Vorzeichen bestimmt. Eine damit berechnete E-Fourier-Synthese lieferte die Lage aller 29 Atome ($R = 29.6\%$). Die Verfeinerung mit dem Verfahren der kleinsten Quadrate (volle Matrix) erforderte wegen der großen Zahl der Parameter überlappende Zyklen. Die isotrope Verfeinerung ergab den R-Faktor 12.6%. Die anisotrope Verfeinerung wurde beim R-Faktor 7.9% abgeschlossen. In einer Differenz-Fourier-Synthese haben wir die Mehrzahl der zu erwartenden Wasserstoffatome gefunden. Abbildung 1 zeigt die Struktur einer Grundeinheit der Polymerkette. Ein Vergleich der gefundenen Struktur mit den Strukturen der ebenfalls polymerisationsfähigen 2,4-Hexadiindisäure^[8] und des 2,4-Hexadiindiole^[9] bestätigt im wesentlichen den früher publizierten Vorschlag für den Polymerisationsverlauf^[6]. Die Polymerkette entsteht

[*] Univ.-Doz. Dr. H. W. Roesky
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8 9

[1] 37. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. 36. Mitteilung: H. W. Roesky, Angew. Chem. 83, 252 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 4 (1971).

[2] J. K. Ruff, Inorg. Chem. 6, 2108 (1967).

[3] Philips SPEC L 7, 500 W.

[*] Dr. E. Hädicke, Dr. H. C. Mez [**] und Dr. C. H. Krauch
Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, 67 Ludwigshafen
Priv.-Doz. Dr. G. Wegner und Dipl.-Phys. J. Kaiser
Institut für Physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15 (Korrespondenzanschrift)

[**] jetzige Anschrift: Ciba-Geigy AG, Basel (Schweiz), Laboratorium für Physikalische Spektroskopie.

[***] Diese Arbeit wurde aus Mitteln des Sonderforschungsbereiches „Makromoleküle Mainz-Darmstadt“ (SFB 41) unterstützt.

erwartungsgemäß durch 1,4-Polymerisation der konjugierten Dreifachbindungen. Nach bisherigen Annahmen wird hierbei aus dem Monomeren mit dem Gerüst (1) das Polymere (2) gebildet. Die gefundenen Bindungsabstände lassen sich jedoch besser durch das Modell (3) erklären (Tabelle 1).

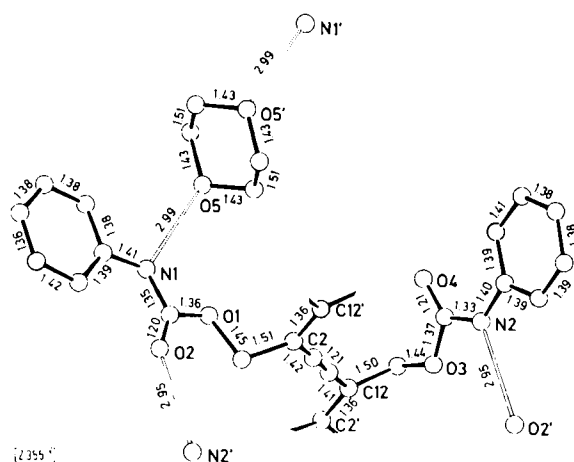
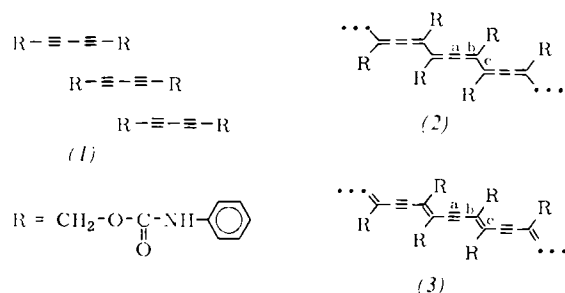


Abb. 1. Polymeres 2,4-Hexadiinyl-bis(phenylurethan) mit Wasserstoffbrücken zu Nachbarmolekülen und zum 1,4-Dioxan. Projektion auf die (110)-Ebene. Die durch Striche gekennzeichneten Atomlagen werden durch Symmetriebeziehungen erzeugt.

Aus den röntgenographischen Befunden ergibt sich, daß die Hauptkette des Polymeren ein planares, konjugiertes System ist, zu dem die Ebenen der beiden Phenylurethan-Seitenketten um 73 bzw. 89° geneigt sind. Die Stellung der



Phenylurethangruppen wird durch Wasserstoffbrücken zu Nachbarmolekülen und zum Dioxan festgelegt. Da lösungsmittelfreie Modifikationen des Monomeren nicht polymerisieren^[10], scheint das Dioxan für die geeignete

Tabelle 1. Vergleich der gefundenen und der für die Modelle (2) und (3) erwarteten Bindungslängen [11].

	Bindungslänge (Å)		
	a	b	c
Modell (2)	1.28	1.32	1.46
Modell (3)	1.21	1.43	1.34
gefunden	1.21	1.41	1.36

Packung der Monomermoleküle mitverantwortlich zu sein. Die Wasserstoffbrücken fixieren die Seitenketten und bringen die konjugierten Dreifachbindungen im Monomeren in eine zur Polymerisation günstige Lage, so daß die

Festkörperpolymerisation ohne wesentliche Änderung des Kristallgitters ablaufen kann, wobei ein Polymeres mit all-trans-Struktur gebildet wird.

Eingegangen am 8. Januar 1971 [Z 355]

- [1] Topochemische Reaktionen von Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen, 5. Mitteilung. 4. Mitteilung: Makromolekulare Chemie, im Druck.
- [2] G. M. J. Schmidt in: Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule, Wiley, New York 1967, S. 227.
- [3] K. Penzien u. G. M. J. Schmidt, Angew. Chem. 81, 628 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 608 (1969).
- [4] H. Morawetz, J. Polymer Sci. C 12, 79 (1966).
- [5] M. Iguchi, H. Nakanishi u. M. Hasegawa, J. Polymer Sci. A-1, 6, 1055 (1968).
- [6] G. Wegner, Z. Naturforsch. 24b, 824 (1969).
- [7] W. Hoppe, J. Gassmann u. K. Zechmeister in F. R. Ahmed: Some Automatic Procedures for the Solutions of Crystal Structures with Direct Methods and Phase Correction, Munksgaard, Kopenhagen 1970, S. 26. Herrn Dr. K. Zechmeister, München, danken wir für die Unterstützung bei der Anwendung seiner Programme zur Tripelproduktmethode.
- [8] J. D. Dunitz u. J. M. Robertson, J. Chem. Soc. 1947, 1145.
- [9] E. Hädicke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] G. Wegner, Habilitationsschrift, Universität Mainz 1970.
- [11] H. A. Stuart: Molekülstruktur, Springer, Berlin 1967, S. 153.

Zur Frage nach der Existenz von 1-Norbornen

Von Reinhart Keese und Ernst-Peter Krebs^[*]

Daß eine gewöhnliche Doppelbindung vom Brückenkopf des Norbornangerüsts ausgehen kann, wird durch die Bredt'sche Regel^[1] kategorisch verneint. Ob dagegen Bicyclo[2.2.1]hept-1-en (8) mit seiner hochgespannten Doppelbindung^[2], allenfalls als metastabiles Zwischenprodukt, nachgewiesen werden kann^[3], ist eine offene Frage.

Wir teilen hier unsere Ergebnisse der gezielten Bisdehalogenierung von 1,2-Dihalogennorbornanen mit. Die Ausgangsprodukte (3a)–(3c) wurden wie in Schema 1 gezeigt hergestellt^[4].

Die Fragmentierung von (2)^[6a] in Cumol bei 130°C liefert 2-*exo*-Bromnorbornan^[7]; dies erhärtet sowohl die *exo*-Konfiguration von (1)^[8] als auch diejenige von (3a) [NMR: 4.15 (o, J = 7.5, 3.5, 1.5; 1 H), 2.8–0.7 (ca. 9 H); MS: 302/300 (M⁺), 221 (M⁺–Br)]^[9]. Konstitution und Konfiguration von (3b)^[6b] ergeben sich aus seiner Bildung bei der Thermolyse von (2) in Bromtrichlormethan [NMR: 4.15 (o, J = 7.0, 3.5, 1.8; 1 H), 2.7–1.0 (ca. 9 H); MS: 256/254/252 (M⁺), 175/173 (M⁺–Br)].

Die Konstitution von (3c) [NMR: 4.30 (o, J = 8.0, 4.0, 1.5; 1 H), 2.8–1.0 (ca. 9 H); MS: 348 (M⁺), 221 (M⁺–J)], das aus (5) praktisch quantitativ entsteht, wird durch (7) über (6) [NMR: 6.18 (d, J = 5.5; 1 H), 5.88 (q, J = 5.5, 3.0; 1 H), 2.7–1.0 (7 H); MS: 220 (M⁺), 192 (M⁺–C₂H₄)] erhalten – gestützt, das mit dem auf bekanntem Wege hergestellten 1-Jodnorbornan^[12] im IR-Spektrum identisch ist; die wahrscheinliche^[13] *exo*-Konfiguration von (3c) bleibt abzuklären.

Die durch *n*-Butyllithium induzierte, über Lithium-Jod-Austausch^[14] verlaufende Halogenabspaltung aus (3a) liefert in Gegenwart von Furan die beiden strukturis-

[*] Dr. R. Keese und E.-P. Krebs, Dipl.-Natw. ETH Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6 (Schweiz)