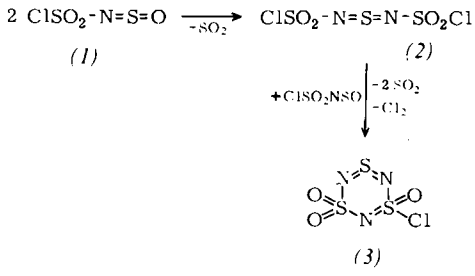
3-Chlor-1,3,5,2,4,6-thia-dithia(IV)triazin-1,1,3-trioxid[1]

Von *Herbert W. Roesky*[*]

N-Fluorsulfonyl-schwefeloxidimid, $FSO_2N{=}S{=}O$, 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)*, Fp = 105–108 °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($S_3N_3O_3$), 143(NSOClSN), 110(SO_2NS), 83(SOCl), 80(SO_2NH_2), 78(SO_2N), 64(SO_2), 63(SONH), 62(SON), 48(SO), 46(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} ν_{as}(SO) und zwischen 1200 und 1000 cm^{-1} ν_s(SO), ν(SO) und ν(S=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: Kp = 40–42 °C/1.2 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 60–70 °C/0.01 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]

[*] 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 L7, 500 W.

Die Struktur von polymerem 2,4-Hexadiinylen-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 kristalloptischer 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-Hexadiinylen-bis(phenylurethans) bestätigt.

Für die dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse benutzten wir trikline Nadeln des Monomeren, die aus Dioxan/Wasser kristallisiert, sodann durch UV-Bestrahlung ($\lambda > 240$ 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; $\alpha = 69.3_8$, $\beta = 96.8_1$, $\gamma = 96.2_0$°; $d_{exp} = 1.37$ g cm^{-3}; Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $C_{20}H_{16}N_2O_4$ und 1/2 Molekül $C_4H_8O_2$ (Dioxan) im Symmetriezentrum ($d_{ber} = 1.37$ g cm^{-3}). Auf unserem Einkristalldiffraktometer wurden mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung alle Reflexe bis $\vartheta \leq 51°$ vermessen ($\vartheta/2\vartheta$-Abtastung, 5-Wert-Messung). Von den 2035 Reflexen wurden nur 86 nicht beobachtet ($J < 2\sigma_J$).

Durch Tripelproduktsmethoden[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-Hexadiindiols[9] bestätigt im wesentlichen den früher publizierten Vorschlag für den Polymerisationsverlauf[6]. Die Polymerkette entsteht

[*] 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.