

losen Nadeln, Fp = 117 bis 118 °C (Zers.). Sie wurde durch Elementaranalyse, IR-Spektrum und Massenspektrum charakterisiert.

Das IR-Spektrum zeigt die N—H-Valenzschwingung bei 3295 cm⁻¹, zwei C=O-Banden bei 1745 und 1700 cm⁻¹ sowie C—H-Valenzschwingungsbanden bei 3075, 3005 und 2980 cm⁻¹. Weitere starke Absorptionen treten bei den folgenden Wellenzahlen auf: 1515, 1430, 1372, 1310, 1240, 1112, 1050, 740, 705, 695, 530 und 505 cm⁻¹.

Das 70-eV-Massenspektrum von (3) weist neben der Molekelspitze bei m/e = 434 nur ein Bruchstück auf, in dem das Si—N—N-Gerüst erhalten geblieben ist: M⁺ - (C₆H₅ + H); m/e = 356. Daneben sind die Bruchstücke (C₆H₅)₃Si⁺ (m/e = 259) und N(CO₂C₂H₅)—NH—CO₂C₂H₅⁺ (m/e = 175) zu beobachten, deren weiterer Abbau ebenfalls zu verfolgen ist.

Eingegangen am 4. März 1971 [Z 387]

[1] 25. Mitteilung zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate. - 24. Mitteilung: K.-H. Linke, R. Bimczok u. H. Lingmann, Angew. Chem. 83, 437 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 6 (1971).

[2] E. Y. Lukevits u. M. G. Voronkov: Organic Insertion Reactions of Group IV Elements. Consultants Bureau, New York 1966.

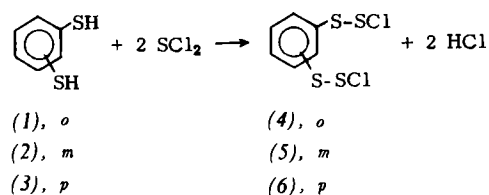
[3] K.-H. Linke u. H. J. Göhausen, Chem. Ber. 104, 301 (1971).

[4] Als Strahlenquelle diente ein Hg-Hochdruck-Quarz Brenner TQ 150 der Firma Hanau (150 Watt).

Synthese von Bis(chlordisulfanyl)benzolen und Hexathia[3.3]cyclophanen^[1]

Von Franz Fehér, Klaus Glinka und Franz Malcharek^[*]

Kürzlich berichteten wir über die Synthese von Bis(chlor-sulfanyl)benzolen^[2] und die Umsetzung des 1,2-Isomeren mit geminalen Dithiolen^[1]. Durch Reaktion der Benzoldithiole (1) bis (3) mit überschüssigem Dichlormonosulfan haben wir nun die drei isomeren Bis(chlordisulfanyl)-benzole (4) bis (6) erhalten.

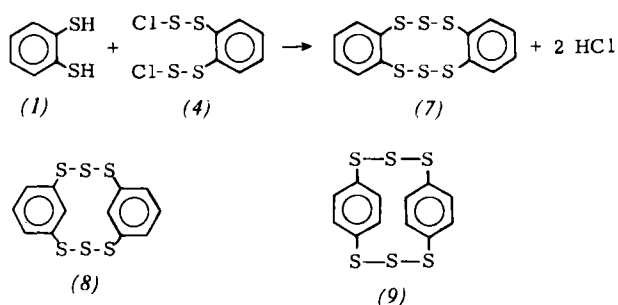


Wie die Bis(chlordisulfanyl)alkane^[3] fallen die Verbindungen (4) bis (6) als orangerote Öle an, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Die Bis(chlordisulfanyl)benzole sind als Reinsubstanzen und in Lösung bei Raumtemperatur beständig. Von allen drei Isomeren konnten befriedigende NMR- und Massenspektren aufgenommen werden. Es gelang uns dagegen nicht, durch Umsetzung von (4) bis (6) mit Piperidin, Morpholin^[2] oder Aceton^[4] kristalline Derivate zu erhalten.

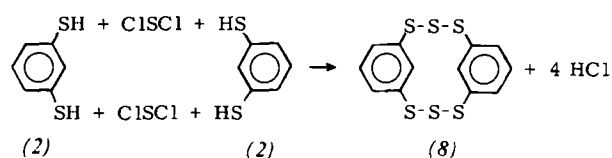
Nach dem Verdünnungsprinzip reagieren die Bis(chlordisulfanyl)benzole mit den entsprechenden Benzoldithiolen zu den Hexathia[3.3]cyclophanen. Aus (1) und (4) entsteht so das Hexathia[3.3]orthocyclophan (7).

Ebenfalls in Form von gelben Kristallen konnten wir Hexathia[3.3]metacyclophan (8) und Hexathia[3.3]para-

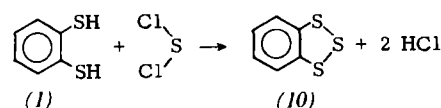
cyclophan (9) isolieren. Alle Versuche, gemischte Hexathia[3.3]cyclophane zu synthetisieren, führten zu nicht kristallisierenden Ölen, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind.



Die Verbindungen (8) und (9) sind mit nicht so guter Ausbeute auch durch Reaktion zwischen äquimolaren Mengen von (2) bzw. (3) und SCl₂ erhältlich.



Die entsprechende Reaktion von (1) mit SCl₂ ergab nicht das erwartete Produkt (7). Es ließ sich nur ein zähes Öl isolieren, das nach dem Massenspektrum ein Molekulargewicht von 172 aufweist^[5]. Wahrscheinlich ist Trithia[3]-orthocyclophan (10) das Umsetzungsprodukt.



Benzoldithiole:

Aus den drei isomeren Benzoldisulfonsäurechloriden sind (1) bis (3) durch Reduktion mit Zn/HCl erhältlich^[4, 6, 7]. Diese Reaktion gestaltet sich wesentlich einfacher, wenn roter Phosphor mit einer katalytischen Menge Jod in siedendem Eisessig als Reduktionsmittel eingesetzt wird^[8]. Benzol-1,2-dithiol (1) ist auf diesem für die Darstellung von Dithiolen noch nicht beschriebenen Weg nicht zugänglich; bei allen Versuchen konnte nur ein festes Polysulfid isoliert werden.

Bis(chlordisulfanyl)benzole:

0.005 M Lösungen von (1) bis (3) in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff werden bei -20 °C unter Rühren in 70 ml frisch destilliertes Dichlormonosulfan getropft. Die Zugabe ist nach 15 min beendet; danach läßt man auf Raumtemperatur erwärmen. Die flüchtigen Komponenten werden im Vakuum entfernt. Die Produkte (4) bis (6) verbleiben als klare, rote Öle mit praktisch quantitativer Ausbeute.

Hexathia[3.3]cyclophane:

Jeweils 0.005 M Lösungen von (4) bis (6) in 100 ml CCl₄ und von (1) bis (3) in 100 ml Diäthyläther werden aus zwei Dosiertrichtern während acht Stunden unter Rühren synchron in 1.6 Liter Äther getropft. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleiben (7) bis (9) als Rohprodukte.

[*] Prof. Dr. F. Fehér, Dr. K. Glinka, Dipl.-Chem. F. Malcharek
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

(8) und (9) lassen sich auch darstellen, indem äquimolare ätherische Lösungen von (2) bzw. (3) und von frisch destilliertem SCL_2 in Äther auf die beschriebene Weise miteinander umgesetzt werden.

(7): gelbe flache Stäbchen aus CS_2 . Ausbeute: 57%, Erweichungstemperatur: 160°C . Molekulargewicht (massenspektrometr.): 344.

(8): gelbe Nadeln aus Äther. Ausbeute: 51% (nach dem zweiten Verfahren 15%), $\text{Fp} = 116^\circ\text{C}$. Molekulargewicht (massenspektrometr.): 344.

(9): gelbe Blättchen aus CH_2Cl_2 . Ausbeute: 42% (6%), Erweichungstemperatur: 150°C . Molekulargewicht (massenspektrometr.): 344.

Eingegangen am 15. März 1971 [Z 397]

- [1] 106. Mitteilung der Reihe Beiträge zur Chemie des Schwefels. – 105. Mitteilung: F. Fehér, F. Malcharek u. K. Glinka, Angew. Chem. 83, 331 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 331 (1971).
- [2] F. Fehér, F. Malcharek u. K. Glinka, Z. Naturforsch. 26b, 67 (1971).
- [3] F. Fehér u. W. Becher, Z. Naturforsch. 20b, 1126 (1965).
- [4] Th. Zincke u. O. Krüger, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 3468 (1912).
- [5] M. Langer, persönliche Mitteilung.
- [6] Th. Zincke u. W. Frohneberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2721 (1909).
- [7] W. R. H. Hurteley u. S. Smiles, J. Chem. Soc. 1926, 1821.
- [8] A. W. Wagner, Chem. Ber. 99, 375 (1966).

Zur Struktur ternärer Kupfer(II)- und Chrom(II)-fluoride

Von Hans Georg von Schnering, Bernhard Kolloch und Alfons Kolodziejczyk^[*]

Kürzlich ist berichtet worden, daß in der Struktur von Sr_2CuF_6 planar-quadratische und tetraedrische, in den Strukturen von SrCuF_4 , CaCuF_4 und SrCrF_4 ausschließlich tetraedrische CuF_4 - bzw. CrF_4 -Koordinationen vorliegen^[1]. Das steht im Widerspruch zu unseren Untersuchungen an Einkristallen von Sr_2CuF_6 (grünblau), SrCuF_4 (blaugrün), CaCuF_4 (hellblau) und BaCuF_4 (farblos), die wir aus der Schmelze (Pt-Tiegel) oder durch Sintern (Ag-Bombe) erhielten.

Sr_2CuF_6 kristallisiert nicht tetragonal, sondern orthorhombisch mit $a = 5.708$ (1), $b = 5.708$ (1), $c = 16.446$ (2) Å; $Z = 2$; Raumgruppe Bbam. Die Symmetrie ließ sich eindeutig festlegen. Atompositionen: Sr in 8(d) mit $z = 0.1621$, Cu in 4(b), F(1) in 8(e) mit $x = 0.2495$, F(2) in 16(g) mit $x = 0.6716$, $y = 0.1749$, $z = 0.0830$ ($R = 9.5\%$ mit 160 Reflexen hkl). Die Anordnung von Sr, Cu und F(1) sowie die Beträge der F(2)-Parameter entsprechen weitgehend den Angaben von Hagenmüller et al.^[1]. Durch die veränderte Symmetrie weicht unsere Bestimmung aber bezüglich der Cu-Koordination entscheidend von der zitierten ab. Abstände: $\text{Cu}-\text{F} = 1.954$ Å ($4 \times$) planar-quadratisch; $\text{Sr}-\text{F} = 2.469, 2.481, 2.484, 2.491$ Å (je $2 \times$) würfelförmig.

SrCuF_4 und CaCuF_4 kristallisieren wie auch SrCrF_4 im tetragonalen KBrF_4 -Typ mit ebenfalls planar-quadratischer Cu(II)- bzw. Cr(II)-Koordination. [SrCuF_4 : $a = 5.643$ (2), $c = 10.672$ (5) Å; CaCuF_4 : $a = 5.377$ (2), $c = 10.320$ (5) Å.] Auch hier sind die abweichenden Befunde der anderen Autoren^[1] auf Symmetriefehler zurückzuführen. Es zeigt sich nämlich, daß die Röntgenintensitäten der drei Verbindun-

gen nahezu homometrischen Strukturpaaren entsprechen, bei denen eine Entscheidung zwischen tetraedrischer und quadratischer Anordnung zunächst unmöglich schien, da die relativen Parameter der F-Atome an den jeweiligen Nullpunkt des Metallgitters angepaßt werden. Mit den Reflexen hkl ($l = 2n + 1$) konnten jedoch die F-Parameter und damit auch der Ursprung eindeutig fixiert werden. Die Verbindungen kristallisieren demnach in der Raumgruppe I 4/mcm. Atompositionen: Sr, Ca in 4(a); Cu, Cr in 4(d); F in 16(l) mit $x = 0.1648$, $z = 0.1230$ (SrCuF_4) bzw. $x = 0.1757$, $z = 0.1281$ (CaCuF_4) bzw. $x = 0.1803$, $z = 0.1240$ (SrCrF_4). ($R = 6.6\%$ bzw. 6.2% bzw. 7.9% .) Abstände: $\text{Cu}-\text{F} = 1.858$ bzw. 1.880 Å (je $4 \times$); $\text{Cr}-\text{F} = 1.980$ Å ($4 \times$); $\text{Sr}-\text{F} = 2.506$ bzw. 2.496 Å (je $8 \times$); $\text{Ca}-\text{F} = 2.349$ Å ($8 \times$).

BaCuF_4 kristallisiert wie BaZnF_4 ^[2] orthorhombisch [$\text{Cmc}2_1$; $a = 4.476$, $b = 13.972$, $c = 5.551$ Å; alle Atome in 4(a) Oyz usw. mit (y ; z) = Ba (0.1370; 0.000), Cu (0.4074; 0.0239), F_I (0.4812; 0.3365), F_{II} (0.3020; 0.2427), F_{III} (0.3291; -0.2454), F_{IV} (0.9321; 0.0350); mit 440 Reflexen ist $R = 8.1\%$]. Im Detail lassen sich jedoch deutliche Unterschiede vor allem bei den Cu-F-Abständen feststellen [1.852, 1.872, 1.909, 2.018 und $2.265 (2 \times)$ Å]. Die Ba-Atome sind von neun F-Atomen koordiniert ($\text{Ba}-\text{F} = 2.670$ bis 2.926 Å). Während in der Struktur von BaCuF_4 eine $(4+2)$ -Koordination vorliegt, sind in den anderen Fluoriden die Cu-Atome nur an vier F-Atome gebunden. Möglicherweise ist hier der Grund für die unterschiedlichen Farben zu suchen. Wie ein Vergleich mit den analogen Ag(II)-Verbindungen zeigt^[3], sind der BaZnF_4 -Typ^[2] und der Ba_2ZnF_6 -Typ^[4] bei großen Radienunterschieden der Metalle bevorzugt. Bei kleineren Unterschieden bildet sich der KBrF_4 -Typ oder der Sr_2CuF_6 -Typ.

Eingegangen am 16. März 1971 [Z 398]

- [1] R. Von der Mühl, D. Dumora, J. Ravez u. P. Hagenmüller, J. Solid State Chem. 2, 262 (1970).
- [2] H. G. v. Schnering u. P. Bleckmann, Naturwissenschaften 55, 342 (1968).
- [3] R. Hoppe, persönliche Mitteilung (1971).
- [4] H. G. v. Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. 353, 1 (1967); 353, 13 (1967).

Struktur der roten Augenpigmente der Fruchtfliege Drosophila melanogaster^[**]

Von Heinrich Schlobach und Wolfgang Pfeleiderer^[*]

Viscontini et al.^[1] haben über die Trennung der um 500 nm absorbierenden roten Pigmentfraktion aus *Drosophila*-Augen berichtet und für die drei Komponenten Drosophterin (3), Isodrosophterin (4) und Neodrosophterin mehrere Konstitutionsvorschläge unterbreitet. Da keine der postulierten monomeren Dihydropterin-Strukturen der langwelligen Absorption, den relativ kleinen R_f -Werten und den ungewöhnlich hohen optischen Drehwerten des Droso- und Isodrosophterins Rechnung trug, haben wir 1963 auf die Möglichkeit des Vorliegens von Dipteridyl-Derivaten^[2] hingewiesen.

Ausgehend von einer Beobachtung von Forrest^[3] ist es gelungen, aus 7,8-Dihydropterin (1) und β -Keto- α -hydroxybuttersäure (2) das Gemisch aus (3) und (4) zunächst

[*] Prof. Dr. H. G. v. Schnering, Dipl.-Chem. B. Kolloch und cand. phil. A. Kolodziejczyk
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Gievenbecker Weg 9

[*] Dipl.-Chem. H. Schlobach, Prof. Dr. W. Pfeleiderer
Fachbereich Chemie der Universität
775 Konstanz, Jacob-Burckhardt-Straße

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.