

losen Nadeln,  $F_p = 117$  bis  $118^\circ\text{C}$  (Zers.). Sie wurde durch Elementaranalyse, IR-Spektrum und Massenspektrum charakterisiert.

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

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:  $M^+ - (C_6H_5 + H)$ ;  $m/e = 356$ . Daneben sind die Bruchstücke  $(C_6H_5)_3Si^+$  ( $m/e = 259$ ) und  $N(CO_2C_2H_5) - NH - CO_2C_2H_5^+$  ( $m/e = 175$ ) 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.

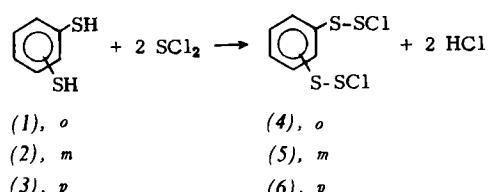
[3] K.-H. Linke u. H. J. Göhausen, Chem. Ber. 104, 301 (1971).

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

### Synthese von Bis(chlordin sulfanyl)benzolen und Hexathia[3.3]cyclophanen<sup>[1]</sup>

Von Franz Fehér, Klaus Glinka und Franz Malcharek<sup>[1]</sup>

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



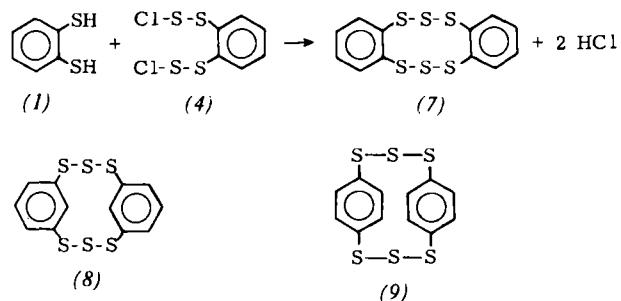
Wie die Bis(chlordin sulfanyl)alkane<sup>[3]</sup> fallen die Verbindungen (4) bis (6) als orangefarbene Öle an, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Die Bis(chlordin sulfanyl)benzole sind als Reinsubstanzen und in Lösung bei Raumtemperatur beständig. Von allen drei Isomeren konnten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

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

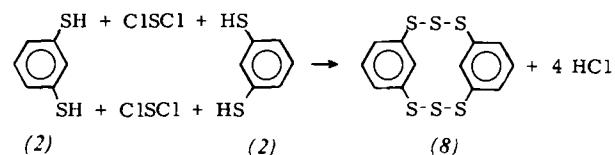
Ebenfalls in Form von gelben Kristallen konnten wir Hexathia[3.3]metacyclophan (8) und Hexathia[3.3]para-

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

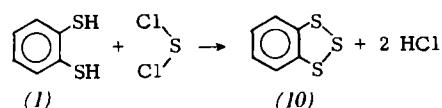
cyclophan (9) isolieren. Alle Versuche, gemischte Hexathia[3.3]cyclophane zu synthetisieren, führten zu nicht kristallisierenden Ölen, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind.



Die Verbindungen (8) und (9) sind mit nicht so guter Ausbeute auch durch Reaktion zwischen äquimolaren Mengen von (2) bzw. (3) und  $SCl_2$  erhältlich.



Die entsprechende Reaktion von (1) mit  $SCl_2$  ergab nicht das erwartete Produkt (7). Es ließ sich nur ein zähes Öl isolieren, das nach dem Massenspektrum ein Molekulargewicht von 172 aufweist<sup>[5]</sup>. Wahrscheinlich ist Trithia[3]-orthocyclophan (10) das Umsetzungsprodukt.



#### Benzoldithiole:

Aus den drei isomeren Benzoldisulfonsäurechloriden sind (1) bis (3) durch Reduktion mit  $Zn/HCl$  erhältlich<sup>[4, 6, 7]</sup>. Diese Reaktion gestaltet sich wesentlich einfacher, wenn roter Phosphor mit einer katalytischen Menge Jod in siegendem Eisessig als Reduktionsmittel eingesetzt wird<sup>[8]</sup>. 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(chlordin sulfanyl)benzole:

0.005 M Lösungen von (1) bis (3) in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff werden bei  $-20^\circ\text{C}$  unter Röhren in 70 ml frisch destilliertes Dichlormonosulfan getropft. Die Zusage 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  $CCl_4$  und von (1) bis (3) in 100 ml Diäthyläther werden aus zwei Dosierrührern während acht Stunden unter Röhren synchron in 1.6 Liter Äther getropft. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleiben (7) bis (9) als Rohprodukte.

(8) und (9) lassen sich auch darstellen, indem äquimolare ätherische Lösungen von (2) bzw. (3) und von frisch destilliertem  $\text{SCl}_2$  in Äther auf die beschriebene Weise miteinander umgesetzt werden.

(7): gelbe flache Stäbchen aus  $\text{CS}_2$ . 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . 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. dtsh. chem. Ges.* 45, 3468 (1912).
- [5] M. Langer, persönliche Mitteilung.
- [6] Th. Zincke u. W. Frohneberg, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 42, 2721 (1909).
- [7] W. R. H. Hurtley 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<sup>[\*]</sup>

Kürzlich ist berichtet worden, daß in der Struktur von  $\text{Sr}_2\text{CuF}_6$  planar-quadratische und tetraedrische, in den Strukturen von  $\text{SrCuF}_4$ ,  $\text{CaCuF}_4$  und  $\text{SrCrF}_4$  ausschließlich tetraedrische  $\text{CuF}_4$ - bzw.  $\text{CrF}_4$ -Koordinationen vorliegen<sup>[1]</sup>. Das steht im Widerspruch zu unseren Untersuchungen an Einkristallen von  $\text{Sr}_2\text{CuF}_6$  (grünblau),  $\text{SrCuF}_4$  (blaugrün),  $\text{CaCuF}_4$  (hellblau) und  $\text{BaCuF}_4$  (farblos), die wir aus der Schmelze (Pt-Tiegel) oder durch Sintern (Ag-Bombe) erhielten.

$\text{Sr}_2\text{CuF}_6$  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  $\text{hkl}$ ). Die Anordnung von Sr, Cu und F(1) sowie die Beträge der F(2)-Parameter entsprechen weitgehend den Angaben von Hagenmuller et al.<sup>[1]</sup>. Durch die veränderte Symmetrie weicht unsere Bestimmung aber bezüglich der Cu-Koordination entscheidend von der zitierten ab. Abstände: Cu—F = 1.954 Å (4 ×) planar-quadratisch; Sr—F = 2.469, 2.481, 2.484, 2.491 Å (je 2 ×) würfelförmig.

$\text{SrCuF}_4$  und  $\text{CaCuF}_4$  kristallisieren wie auch  $\text{SrCrF}_4$  im tetragonalen KBrF<sub>4</sub>-Typ mit ebenfalls planar-quadratischer Cu(II)- bzw. Cr(II)-Koordination. [ $\text{SrCuF}_4$ :  $a=5.643$  (2),  $c=10.672$  (5) Å;  $\text{CaCuF}_4$ :  $a=5.377$  (2),  $c=10.320$  (5) Å.] Auch hier sind die abweichenden Befunde der anderen Autoren<sup>[1]</sup> auf Symmetriehler zurückzuführen. Es zeigt sich nämlich, daß die Röntgenintensitäten der drei Verbindun-

[\*] 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

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  $\text{hkl}$  ( $l=2n+1$ ) 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  $x=0.1648$ ,  $z=0.1230$  ( $\text{SrCuF}_4$ ) bzw.  $x=0.1757$ ,  $z=0.1281$  ( $\text{CaCuF}_4$ ) bzw.  $x=0.1803$ ,  $z=0.1240$  ( $\text{SrCrF}_4$ ). ( $R=6.6\%$  bzw. 6.2% bzw. 7.9%). Abstände: Cu—F = 1.858 bzw. 1.880 Å (je 4 ×); Cr—F = 1.980 Å (4 ×); Sr—F = 2.506 bzw. 2.496 Å (je 8 ×); Ca—F = 2.349 Å (8 ×).

$\text{BaCuF}_4$  kristallisiert wie  $\text{BaZnF}_4$ <sup>[2]</sup> orthorhombisch [Cmc2<sub>1</sub>;  $a=4.476$ ,  $b=13.972$ ,  $c=5.551$  Å; alle Atome in 4(a) 0yz usw. mit  $(y; z)=\text{Ba}$  (0.1370; 0.000), Cu (0.4074; 0.0239), F<sub>I</sub> (0.4812; 0.3365), F<sub>II</sub> (0.3020; 0.2427), F<sub>III</sub> (0.3291; -0.2454), F<sub>IV</sub> (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 ×) Å]. Die Ba-Atome sind von neun F-Atomen koordiniert (Ba—F = 2.670 bis 2.926 Å). Während in der Struktur von  $\text{BaCuF}_4$  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<sup>[3]</sup>, sind der  $\text{BaZnF}_4$ -Typ<sup>[2]</sup> und der  $\text{Ba}_2\text{ZnF}_6$ -Typ<sup>[4]</sup> bei großen Radienunterschieden der Metalle bevorzugt. Bei kleineren Unterschieden bildet sich der  $\text{KBrF}_4$ -Typ oder der  $\text{Sr}_2\text{CuF}_6$ -Typ.

Eingegangen am 16. März 1971 [Z 398]

- [1] R. Von der Mühl, D. Dumora, J. Ravez u. P. Hagenmuller, *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*<sup>[\*\*]</sup>

Von Heinrich Schlobach und Wolfgang Pfleiderer<sup>[\*\*]</sup>

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

Ausgehend von einer Beobachtung von Forrest<sup>[3]</sup> ist es uns gelungen, aus 7,8-Dihydropteron (1) und  $\beta$ -Keto- $\alpha$ -hydroxybuttersäure (2) das Gemisch aus (3) und (4) zunächst

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

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