

on (6) [Ausbeute 47%; orange Nadeln, die sich >250°C zersetzen; UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\text{max}}$  (log ε)=217.5 (4.39), 252 (4.14), 360 (4.02), 444 nm (3.44); IR (Nujol): 3180 (NH), 1685 cm<sup>-1</sup> (CO); 60-MHz-NMR ([D<sub>6</sub>] DMSO): τ=0.42 (breit, NH); A<sub>2</sub>B-System: τ<sub>A</sub>=3.75 (4-H, 6-H), τ<sub>B</sub>=3.96 (5-H) [J<sub>AB</sub>=3.4 Hz], 6.71 (s, N—CH<sub>3</sub>), 6.78 (s, N—CH<sub>3</sub>)]. Daneben werden 0.5% 6,6-Bis(dimethylamino)fulven-1,2-dicarbonsäureimid (8) (gelbe Kristalle vom Fp=174 bis 175°C) isoliert. Die IR- und UV-Spektren des Lactams (6) liefern keinen Anhaltspunkt für ein Gleichgewicht mit dem pentalenoiden Lactim (7).

Erwartungsgemäß lässt sich (6) mit Triäthyloxoniumtetrafluoroborat in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 0°C unter O-Alkylierung in das Tetrafluoroborat (9) überführen, dessen Deprotonierung mit 50-proz. wässriger K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. zum Lactimäther, dem 1-Äthoxy-3-dimethylamino-2-aza-pentalen (10), führt, das als blau-violette Nadeln vom Fp=78–79°C in 37-proz. Ausbeute isoliert wird. Das die Konstitution von (10) beweisende 100-MHz-NMR-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>) gleicht hinsichtlich der chemischen Verschiebung der Fünfring-Protonensignale dem des 1,3-Bis(dimethylamino)pentalens<sup>[8]</sup> und bietet keinen Hinweis auf einen induzierten Ringstrom. [ABX-System bei τ<sub>A,B</sub>≈3.85 (4-H, 6-H) und τ<sub>X</sub>=4.15 (5-H), 6.66 (s, N—CH<sub>3</sub>), 6.76 (s, N—CH<sub>3</sub>), 5.57 (q, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 8.57 (t, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).] Das UV-Spektrum von (10) (in n-Hexan) steht in hinreichender Übereinstimmung mit den durch eine SCF-CI-Berechnung ermittelten Werten<sup>[9]</sup> und zeigt Absorptionsmaxima bei 221 (log ε=4.36), 274 (4.03), 281 (Sch.), 393 (4.16) und 598 nm (2.75). Das Spektrum gleicht dem des 1,3-Bis(dimethylamino)pentalens. Offenbar ist jedoch ebenso wie bei den Azulenen<sup>[10]</sup> auch bei den Pentalenen der Ersatz einer Methingruppe in einer Position hoher Ladungsdichte durch Stickstoff mit einer hypsochromen Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums verbunden.

(10) ist bei Raumtemperatur und gegenüber Luftsauerstoff einige Tage beständig und zeichnet sich durch eine ausgeprägte Basizität aus (löslich in 0.1 N Essigsäure). Mit Protoneinsäuren lässt sich (10) in reversibler Reaktion quantitativ in die konjugate Säure (9) überführen [Perchlorat: karminrote Nadeln, die sich oberhalb 195°C zersetzen; UV

(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (log ε)=260 (4.00), 267 (4.01), 272 (3.87), 372 (4.08), 381 (4.11), 522 nm (3.24); 100-MHz-NMR (CD<sub>3</sub>CN): τ=0.91 (breit, NH), ABX-System mit τ<sub>A,B</sub>≈3.15 (4-H, 6-H) und τ<sub>X</sub>=3.60 (5-H), 6.63 (s, N—CH<sub>3</sub>), 6.70 (s, N—CH<sub>3</sub>), 5.40 (q, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 8.48 (t, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)].

Eingegangen am 19. Februar 1973 [Z 810]

- [1] K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke u. R. Kaiser, Angew. Chem. 85, 362 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 337 (1973); R. Bloch, R. A. Marty u. P. deMayo, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 2031.
- [2] H. Paul u. A. Weise, Tetrahedron Lett. 1963, 163. Die von W. Treibs angegebenen Synthesen für das Benzo[b]-1-aza-pentalen (Naturwissenschaften 46, 170 (1959)) und das Dibenzo[b,f]-1,4-diaza-pentalen (ibid. 48, 130 (1961)) erwiesen sich als nicht reproduzierbar (H. Paul u. A. Weise, Z. Chem. 4, 147 (1964); vgl. auch H. Kato u. M. Ohta, Bull. Chem. Soc. Jap. 34, 357 (1961)). Ferner gelang es uns nicht, die von W. Treibs (Chimia 26, 629 (1972)) beschriebene Synthese von 1,2-Diaza-pentalenen experimentell zu bestätigen.
- [3] E. Laschutka u. R. Huisgen, Chem. Ber. 93, 81 (1960); W. H. Okamura u. T. J. Katz, Tetrahedron 23, 2941 (1967); H. Volz u. B. Meßner, Tetrahedron Lett. 1969, 4111; H. Volz, U. Zirngibl u. B. Meßner, ibid. 1970, 3593; H. Volz u. R. Draese, ibid. 1970, 4917.
- [4] R. A. Carboni, J. C. Kauer, J. E. Castle u. H. E. Simmons, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2618 (1967) und folgende Arbeiten.
- [5] T. W. G. Solomons u. C. F. Voigt, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1992 (1966) und frühere Arbeiten; S. Trofimenko, ibid. 88, 5588 (1966) und frühere Arbeiten.
- [6] K. Hafner, G. Schulz u. K. Wagner, Liebigs Ann. Chem. 678, 39 (1964); F. Schmidt, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1971; K. Hartke u. G. Salamon, Chem. Ber. 103, 133 (1970).
- [7] Alle beschriebenen Substanzen lieferten korrekte Analysenergebnisse.
- [8] K. Hafner, K. F. Bangert u. V. Orfanos, Angew. Chem. 79, 414 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 451 (1967).
- [9] H. J. Lindner, unveröffentlicht. Bei der SCF-CI-Berechnung wurden die Parameter von J. Hinze u. H. H. Jaffé (J. Amer. Chem. Soc. 84, 540 (1962)) verwendet.
- [10] K. Hafner u. M. Kreuder, Angew. Chem. 73, 657 (1961); U. Müller-Westerhoff u. K. Hafner, Tetrahedron Lett. 1967, 4341.

## Chemilumineszierende Paracyclophane<sup>[\*\*]</sup>

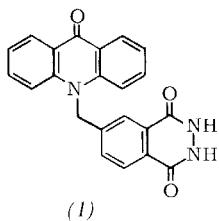
Von Karl-Dietrich Gundermann und Klaus-Dieter Röker<sup>[\*]</sup>

White et al.<sup>[11]</sup> synthetisierten vor einiger Zeit chemilumineszierende Verbindungen vom Typ (1), die eine Hydrazidgruppierung in einem als solchem nicht oder nur sehr schwach chemilumineszenzfähigen Molekülteil enthalten; die bei deren Oxidation produzierte elektronische Anregungsenergie wird auf einen im Sichtbaren stark fluoreszierenden anderen Teil des gleichen Moleküls übertragen: (1) chemiluminesziert mit der Fluoreszenz-Emission von N-Methylacridon. Daß intramolekulare Energieübertragung vorliegt, ergibt sich u.a. daraus, daß ein Gemisch von Phthalhydrazid und N-Methylacridon unter gleichen Oxidationsbedingungen nicht leuchtet.

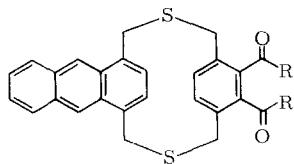
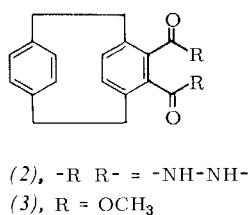
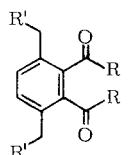
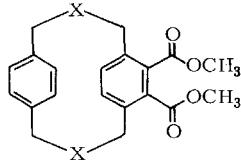
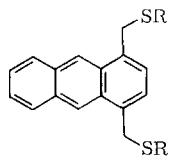
Die Methylengruppe in (1) (und ähnlichen Verbindungen) schließt mesomere Wechselwirkung zwischen energielie-

[\*] Prof. Dr. K.-D. Gundermann und Dipl.-Chem. K.-D. Röker  
Organisch-Chemisches Institut der  
Technischen Universität Clausthal  
3392 Clausthal-Zellerfeld, Leibnizstraße 6

[\*\*] Konstitution und Chemilumineszenz, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: [§].



(1)

(4), -R R- = -NH-NH-  
(5), R = OCH<sub>3</sub>(6), R = OH, R' = H  
(7), -R R- = -NH-NH-, R' = H  
(8), R = OCH<sub>3</sub>, R' = Br

ferndem und emittierendem Molekülteil aus; ihre für den Energietransfer besonders günstige (vgl.<sup>[2]</sup>) Parallelstellung ist nicht möglich. Weitgehende Parallelfixierung der Phthalhydrazid- und der fluoreszierenden Gruppe sollten jedoch in entsprechenden Paracyclophanen gegeben sein.

Wir haben [2.2]Paracyclophan-4,5-dicarbonsäurehydrazid (2) und 2,15-Dithia[3.3](1,4)anthracenoparacyclophan-18,19-dicarbonsäurehydrazid (4) nach der Methode von Vögtle<sup>[3]</sup> synthetisiert. In beiden liegt die Hydrazidgruppierung quasi als  $\omega,\omega'$ -disubstituiertes Derivat der 3,6-Dimethylphthalsäure (6) vor, deren Hydrazid (7) bei der hämin-katalysierten Oxidation mit wäßrig-alkalischem Wasserstoffperoxid gar nicht, im System DMSO/tert.-Butanolat/Sauerstoff äußerst schwach chemiluminesziert. Als im Sichtbaren fluoreszierende Gruppierung dient in (4) ein substituiertes 1,4-Bis(mercaptomethyl)anthracen (9).

(4) ( $5.1 \times 10^{-4}$  mol/l) chemiluminesziert bei der Oxidation mit Sauerstoff/Kalium-tert.-Butanolat ( $2.3 \times 10^{-2}$  mol/l) in Dimethylsulfoxid bei  $\lambda_{\text{max}} = 450$  nm [Fluoreszenz von (10): 423 nm] mit etwa der doppelten Lichtmenge wie 2,3-Anthracencarbonsäurehydrazid<sup>[5]</sup>. Ein Gemisch aus (10) und dem Hydrazid (7) gibt unter gleichen Bedingungen nur etwa  $\frac{1}{25}$  der Lichtmenge von (4).

Das Paracyclophanderivat (2), in dem formal nur ein nicht fluoreszenzfähiger *p*-Xylorest als Acceptor der Anregungsenergie vorliegt, chemiluminesziert trotzdem; Vala, Huebig und Rice<sup>[2]</sup> hatten bereits die Fluoreszenzfähigkeit des unsubstituierten [2.2]Paracyclophans ( $\lambda_{\text{max}} = 355$  nm) festgestellt. Die Emission von (2) im System DMSO/tert.-Butanolat/Sauerstoff ( $\lambda_{\text{max}} = 395$  nm) ist erheblich schwächer als die von (4), liegt jedoch etwa eine Größenordnung über der von (7) im gleichen System.

(2) wurde durch Umsetzung von Dinatrium-*p*-phenylen-dimethanthiolat mit (8) zu (11) unter Anwendung des Verdünnungsprinzips<sup>[3]</sup> (Ausb. ca. 30%; Fp = 147°C), Oxidation von (11) zum Disulfon (12) mit Eisessig/Perhydrol

(Ausb. 65%; Fp = 320°C (Zers.)), Pyrolyse von (12) zu (3) (Ausb. 25%; Fp = 100°C) und dessen Umsetzung mit Hydrazinhydrat in Methanol erhalten. (12) lieferte beim Erhitzen nur Spuren (3) (vgl. auch<sup>[4]</sup>); erst ein Zusatz der 12-fachen Menge *p*-Terphenyl, der offenbar matrixähnliche Nahordnungseffekte bewirkte, führte bei der Pyrolyse bei 325°C zu (3) in Ausbeuten um 25% [(3), <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 6.50$ –7.20 (m, Benzyl-H), 3.32, 3.43 (Phenyl-H), 2.92 (Phthalyl-H)].

Analog erhielten wir (4): (8), (9) und Natriumhydroxid, die simultan in ein großes Volumen Äthanol getropft wurden, ergaben (5) (Ausb. 31%; Fp = 230°C), das mit Hydrazin zu (4) reagierte. Die Oxidation von (5) zum Disulfon gelang noch nicht [(5), <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 5.69$ –6.05 (m, Benzyl-H), 3.09, 2.23, 1.48 (Anthracenyl-H), 3.56 (Phthalyl-H)]. Deren Verschiebung nach höherem Feld im Vergleich zu den Phthalyl-Protonen von (3) beweist das Vorliegen des *anti*-Isomeren; s. dazu<sup>[6]</sup>.

Eingegangen am 6. März 1973 [Z. 816]

[1] E. H. White u. D. F. Roswell, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3944 (1967); D. R. Roberts u. E. H. White, ibid. 92, 4861 (1970).

[2] M. T. Vala, J. Haebig u. S. A. Rice, J. Chem. Phys. 43, 886 (1965).

[3] F. Vögtle, Angew. Chem. 81, 258 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 274 (1969).

[4] J. Bruhn u. W. Jenny, Chimia 26, 420 (1972).

[5] K.-D. Gundermann, H. Fiege u. G. Klockenbring, Liebigs Ann. Chem. 738, 140 (1970).

[6] D. S. Cram, C. K. Dalton u. G. R. Knox, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1088 (1963).

## Kristall- und Molekülstruktur von cyclo-Oktaschwefeloxid, S<sub>8</sub>O<sup>[1]</sup>

Von Ralf Steudel, Peter Luger, Hans Bradaczek und Michael Rebsch<sup>[1]</sup>

S<sub>8</sub>O entsteht bei der Kondensation von SOCl<sub>2</sub> mit „Rohsulfan“ (H<sub>2</sub>S<sub>n</sub>; n = 3, 4, 5 ...) nach dem Verdünnungsprinzip und kristallisiert aus CS<sub>2</sub> in gelben Nadeln<sup>[2]</sup>. An solchen Kristallen haben wir bei 10°C eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse vorgenommen.

Die Verbindung kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe Pca<sub>2</sub><sub>1</sub> mit a = 13.197, b = 7.973, c = 8.096 Å; Z = 4; d<sub>ber.</sub> = 2.11, d<sub>exp.</sub> = 2.13 g/cm<sup>3</sup>. Mit einem automatischen Siemens-Einkristalldiffraktometer wurden 1008 Reflexe mit θ zwischen 3° und 27° gemessen. 128 Reflexe, deren Intensität weniger als das Doppelte des statistischen Fehlers betrug, wurden als unbeobachtet eingestuft. Wegen der allmählichen Zersetzung der Substanz mussten die Intensitätsmessungen an drei verschiedenen Kristallen durchgeführt werden. Die Skalierung erfolgte über einen Referenzreflex. Die Phasen haben wir mit der Tangens-Formel<sup>[3]</sup> bestimmt; die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome verfeinert. Nach Konvergenz aller Parameter betrug der endgültige R-Wert 5.0%.

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis, Tabelle 1 enthält die intramolekularen Kernabstände und Winkel. Das Molkül S<sub>8</sub>O

[\*] Prof. Dr. R. Steudel und Dr. M. Rebsch  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135  
Prof. Dr. H. Bradaczek und Dr. P. Luger  
Institut für Kristallographie der Freien Universität  
1 Berlin 33, Takustraße 6