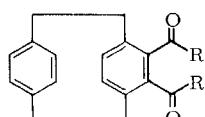
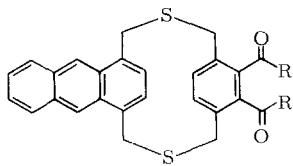


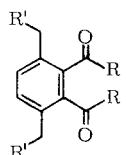
(1)



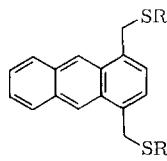
(2), -R R<sup>-</sup> = -NH-NH-  
(3), R = OCH<sub>3</sub>



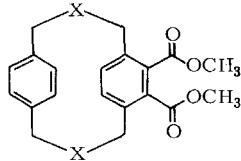
(4), -R R<sup>-</sup> = -NH-NH-  
(5), R = OCH<sub>3</sub>



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



(9), R = H  
(10), R = CH<sub>3</sub>



(11), X = S  
(12), X = SO<sub>2</sub>

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>

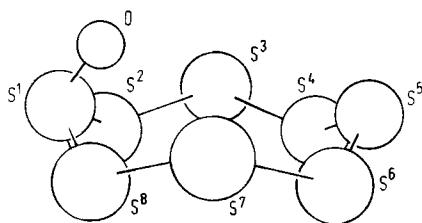
S<sub>8</sub>O entsteht bei der Kondensation von SOCl<sub>2</sub> mit „Rohsulfan“ (H<sub>2</sub>S<sub>n</sub>; n = 3, 4, 5 ...) nach dem Verdünnungsprinzip und kristallisiert aus CS<sub>2</sub> in gelben Nadeln<sup>[2]</sup>. An solchen Kristallen haben wir bei 10°C eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse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

besitzt annähernd die Symmetrie C<sub>4</sub>. Die S-Atome bilden einen kronenförmigen Ring, wobei je vier Atome annähernd in einer Ebene liegen. Die beiden Ebenen sind praktisch parallel. Das O-Atom befindet sich in axialer Position zum Ring. Der SO-Kernabstand 1,483 Å entspricht dem aus der Valenzkraftkonstante f(SO) berechneten Wert von 1,49 Å<sup>[2]</sup>.



[2812.1]

Abb. 1. Struktur des Moleküls S<sub>8</sub>O

Die intramolekularen SS-Abstände sind wesentlich stärker differenziert als im S<sub>8</sub>-Ring des rhombischen  $\alpha$ -Schwefels, wo sie zwischen 2.042 und 2.050 Å variieren<sup>[4]</sup>. Besonders auffallend sind die beiden ungewöhnlich großen SS-Abstände an der Thionylgruppe (S<sup>1</sup>S<sup>2</sup> und S<sup>1</sup>S<sup>8</sup>; 2.20 Å). Diese SS-Bindungen sind als Teilbindungen anzusehen, und wahrscheinlich ist die Zersetzung von S<sub>8</sub>O bei Raumtemperatur auf die leichte Spaltung einer dieser Bindungen zurückzuführen. Bei dieser Zersetzung entstehen SO<sub>2</sub> und polymerer Schwefel<sup>[2]</sup>. Die SO<sub>2</sub>-Abspaltung ist ohne Diffusion oder Rotation der S<sub>8</sub>O-Moleküle im Kristall möglich, da die Packung so erfolgt, daß die SO-Gruppen nebeneinander gestapelter Moleküle eine ebene Zick-Zack-Kette bilden:

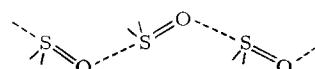


Tabelle 1. Abstände und Winkel im S<sub>8</sub>O-Molekül. Standardabweichungen in Klammern.

Kernabstände [Å]							
S-O	1.483 (0.009)	S <sup>5</sup> S <sup>6</sup>	2.047 (0.005)	S <sup>7</sup> O	3.066 (0.009)		
S <sup>1</sup> S <sup>2</sup>	2.204 (0.004)	S <sup>6</sup> S <sup>7</sup>	2.071 (0.005)	S <sup>3</sup> O	3.096 (0.010)		
S <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	2.000 (0.005)	S <sup>7</sup> S <sup>8</sup>	2.006 (0.005)	S <sup>2</sup> O	2.976 (0.010)		
S <sup>3</sup> S <sup>4</sup>	2.064 (0.004)	S <sup>8</sup> S <sup>1</sup>	2.200 (0.004)	S <sup>8</sup> O	2.977 (0.009)		
S <sup>4</sup> S <sup>5</sup>	2.044 (0.005)						
Valenzwinkel [°]			Diederwinkel [°]				
OS <sup>1</sup> S <sup>2</sup>	106.0 (0.4)	S <sup>3</sup> S <sup>4</sup> S <sup>5</sup>	105.9 (0.2)	S <sup>1</sup> S <sup>2</sup> S <sup>3</sup> /S <sup>2</sup> S <sup>3</sup> S <sup>4</sup>	94.8	S <sup>5</sup> S <sup>6</sup> S <sup>7</sup> /S <sup>6</sup> S <sup>7</sup> S <sup>8</sup>	93.1
OS <sup>1</sup> S <sup>8</sup>	106.3 (0.4)	S <sup>4</sup> S <sup>5</sup> S <sup>6</sup>	106.7 (0.3)	S <sup>2</sup> S <sup>3</sup> S <sup>4</sup> /S <sup>3</sup> S <sup>4</sup> S <sup>5</sup>	102.3	S <sup>6</sup> S <sup>7</sup> S <sup>8</sup> /S <sup>7</sup> S <sup>8</sup> S <sup>1</sup>	101.7
S <sup>2</sup> S <sup>1</sup> S <sup>8</sup>	101.8 (0.2)	S <sup>2</sup> S <sup>8</sup> S <sup>7</sup>	107.9 (0.2)	S <sup>3</sup> S <sup>4</sup> S <sup>5</sup> /S <sup>4</sup> S <sup>5</sup> S <sup>6</sup>	107.1	S <sup>7</sup> S <sup>8</sup> S <sup>1</sup> /S <sup>8</sup> S <sup>1</sup> S <sup>2</sup>	111.5
S <sup>1</sup> S <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	102.3 (0.2)	S <sup>6</sup> S <sup>7</sup> S <sup>8</sup>	107.4 (0.2)	S <sup>4</sup> S <sup>5</sup> S <sup>7</sup> /S <sup>5</sup> S <sup>6</sup> S <sup>7</sup>	98.8	S <sup>8</sup> S <sup>1</sup> S <sup>2</sup> /S <sup>1</sup> S <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	102.2
S <sup>2</sup> S <sup>3</sup> S <sup>4</sup>	108.4 (0.2)	S <sup>1</sup> S <sup>8</sup> S <sup>7</sup>	101.6 (0.2)				

Die Elementarzelle wird parallel zur c-Achse von zwei solchen Ketten durchlaufen. Innerhalb einer Kette betragen die intermolekularen SO-Abstände 2.935 Å (van-der-Waals-Abstand: 3.2 Å); die Winkel OSO bzw. SOS betragen 175 bzw. 131°. Eine derartige intermolekulare Wechselwirkung der S<sub>8</sub>O-Moleküle wurde bereits früher aufgrund des IR-Spektrums des kristallinen S<sub>8</sub>O vermutet<sup>[2]</sup>.

Der kleinste intermolekulare SS-Abstand entspricht mit 3.388 Å den Befunden an rhombischem Schwefel<sup>[4]</sup> (van-der-Waals-Abstand: 3.6 Å).

Die im Zusammenhang mit der Stabilität von Schwefelringen yieldiskutierten Diederwinkel variieren im S<sub>8</sub>O-Ring

in relativ weiten Grenzen. Der Mittelwert  $101.4^\circ$  ist aber nur wenig größer als der beim rhombischen Cyclookta-schwefel gefundene Wert von  $99^\circ[5]$ .

Eingegangen am 5. März 1973 [Z 812]

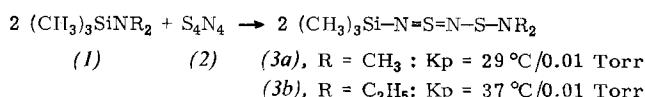
- [1] 20. Mitteilung über Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie vom Senator für Wirtschaft des Landes Berlin unterstützt. – 19. Mitteilung: *R. Steudel, P. Luger u. H. Bradaczek*, Angew. Chem. 85, 307 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 316 (1973).
  - [2] *R. Steudel u. M. Rebsch*, Angew. Chem. 84, 344 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 302 (1972).
  - [3] *J. Karle u. H. Hauptman*, Acta Crystallogr. 9, 635 (1956).
  - [4] *J. Donohue* in *B. Meyer*: Elemental Sulfur. Wiley-Interscience, New York 1965, S. 13.
  - [5] *F. Tuinstra*: Structural Aspects of the Allotropy of Sulfur and the other Divalent Elements. Waltman, Delft 1967, S. 23.

## Tetraschwefeltetranitrid – ein neues Einschiebungsreagens<sup>[\*\*]</sup>

Von *Herbert W. Roesky* und *Michael Dietl*<sup>[\*]</sup>

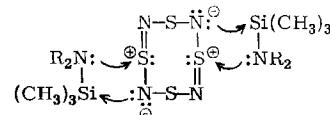
Die Spaltung von Silicium-Stickstoff- oder Zinn-Stickstoff-Bindungen mit Halogeniden RX hat sich als vielseitiges Syntheseverfahren erwiesen<sup>[1, 2]</sup>. Einschiebungsreaktionen mit S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> sind bisher nicht bekannt.

Wir haben nun SiN- (sowie auch SnN-)Verbindungen des Typs (1)<sup>[3]</sup> im Molverhältnis 2:1 mit Tetraschweftetraantrid (2) umgesetzt und dabei Produkte mit einem S<sub>2</sub>N<sub>3</sub>-Gehrüst (3) erhalten, z. B.



Für den Reaktionsablauf erscheint ein nucleophiler Angriff des Aminstickstoffs auf ein Schwefelatom des  $S_2N_2$ -Rings.

plausibel, wobei die Metall-Stickstoff-Bindung elektrophil gespalten wird<sup>[4]</sup>.



[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky und Dipl.-Chem. M. Dietl  
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität  
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7-9

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.