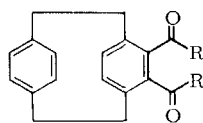
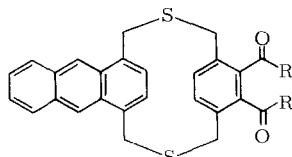
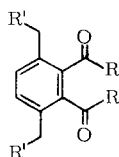
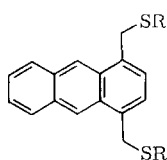
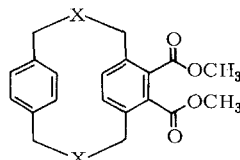


(1)

(2), -R- = -NH-NH-
(3), R = OCH₃(4), -R- = -NH-NH-
(5), R = OCH₃(6), R = OH, R' = H
(7), -R- = -NH-NH-, R' = H
(8), R = OCH₃, R' = Br(9), R = H
(10), R = CH₃(11), X = S
(12), X = SO₂

ferndem und emittierendem Molekülteil aus; ihre für den Energietransfer besonders günstige (vgl.^[2]) 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^[3] synthetisiert. In beiden liegt die Hydrazidgruppierung quasi als ω,ω' -disubstituiertes Derivat der 3,6-Dimethylphthalsäure (6) vor, deren Hydrazid (7) bei der häminkatalysierten Oxidation mit wäbrig-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) (5.1×10^{-4} mol/l) chemiluminesziert bei der Oxidation mit Sauerstoff/Kalium-tert.-Butanolat (2.3×10^{-2} mol/l) in Dimethylsulfoxid bei $\lambda_{\max} = 450$ nm [Fluoreszenz von (10): 423 nm] mit etwa der doppelten Lichtmenge wie 2,3-Anthracendicarbonsäurehydrazid^[5]. Ein Gemisch aus (10) und dem Hydrazid (7) gibt unter gleichen Bedingungen nur etwa $1/25$ der Lichtmenge von (4).

Das Paracyclophanderivat (2), in dem formal nur ein nicht fluoreszenzfähiger *p*-Xylolester als Acceptor der Anregungsenergie vorliegt, chemiluminesziert trotzdem; Vala, Haebig und Rice^[2] hatten bereits die Fluoreszenzfähigkeit des unsubstituierten [2,2]Paracyclophans ($\lambda_{\max} = 355$ nm) festgestellt. Die Emission von (2) im System DMSO/tert.-Butanolat/Sauerstoff ($\lambda_{\max} = 395$ 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^[3] (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^[4]); 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), ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 6.50$ –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), ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 5.69$ –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) beweisst das Vorliegen des *anti*-Isomeren; s. dazu^[6].

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. Bruhin 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*-Okta-schwefeloxid, S₈O^[1]

Von Ralf Steudel, Peter Luger, Hans Bradaczek und Michael Rebsch^[*]

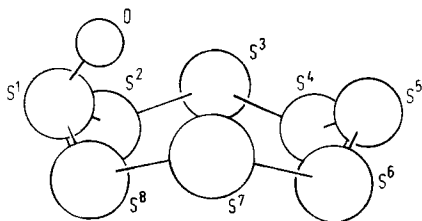
S₈O entsteht bei der Kondensation von SOCl₂ mit „Rohsulfan“ (H₂S_n; n = 3, 4, 5...) nach dem Verdünnungsprinzip und kristallisiert aus CS₂ in gelben Nadeln^[2]. An solchen Kristallen haben wir bei 10°C eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse vorgenommen.

Die Verbindung kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe Pca2₁ mit a = 13.197, b = 7.973, c = 8.096 Å; Z = 4; d_{ber.} = 2.11, d_{exp.} = 2.13 g/cm³. 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^[3] 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 Molekül S₈O

[*] 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_s . 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 \AA entspricht dem aus der Valenzkraftkonstante $f(\text{SO})$ berechneten Wert von 1.49 \AA ¹²¹.



2812.1

Abb. 1. Struktur des Moleküls S_9O_8 .

Die intramolekularen SS-Abstände sind wesentlich stärker differenziert als im S_8 -Ring des rhombischen α -Schwefels, wo sie zwischen 2.042 und 2.050 Å variieren^[4]. Besonders auffallend sind die beiden ungewöhnlich großen SS-Abstände an der Thionylgruppe (S^1S^2 und S^1S^8 ; 2.20 Å). Diese SS-Bindungen sind als Teilbindungen anzusehen, und wahrscheinlich ist die Zersetzlichkeit von S_8O bei Raumtemperatur auf die leichte Spaltung einer dieser Bindungen zurückzuführen. Bei dieser Zersetzung entstehen SO_2 und polymerer Schwefel^[2]. Die SO_2 -Abspaltung ist ohne Diffusion oder Rotation der S_8O -Moleküle im Kristall möglich, da die Packung so erfolgt, daß die SO-Gruppen nebeneinander gestapelter Moleküle eine ebene Zick-Zack-Kette bilden:

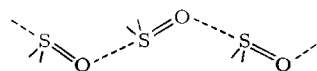


Tabelle 1. Abstände und Winkel im S₈O-Molekül. Standardabweichungen in Klammern.

Kernabstände [Å]							
S ¹ O	1.483 (0.009)	S ⁵ S ⁶	2.047 (0.005)	S ⁷ O	3.066 (0.009)		
S ¹ S ²	2.204 (0.004)	S ⁶ S ⁷	2.071 (0.005)	S ³ O	3.096 (0.010)		
S ² S ³	2.000 (0.005)	S ⁷ S ⁸	2.006 (0.005)	S ² O	2.976 (0.010)		
S ³ S ⁴	2.064 (0.004)	S ⁸ S ¹	2.200 (0.004)	S ⁸ O	2.977 (0.009)		
S ⁴ S ⁵	2.044 (0.005)						
Valenzwinkel [°]				Diederwinkel [°]			
OS ¹ S ²	106.0 (0.4)	S ³ S ⁴ S ⁵	105.9 (0.2)	S ¹ S ² S ³ /S ² S ³ S ⁴	94.8	S ⁵ S ⁶ S ⁷ /S ⁶ S ⁷ S ⁸	93.1
OS ¹ S ⁸	106.3 (0.4)	S ⁴ S ⁵ S ⁶	106.7 (0.3)	S ² S ³ S ⁴ /S ³ S ⁴ S ⁵	102.3	S ⁶ S ⁷ S ⁸ /S ⁷ S ⁸ S ¹	101.7
S ² S ³ S ⁸	101.8 (0.2)	S ⁵ S ⁶ S ⁷	107.9 (0.2)	S ³ S ⁴ S ⁵ /S ⁴ S ⁵ S ⁶	107.1	S ⁷ S ⁸ S ¹ /S ⁸ S ¹ S ²	111.5
S ¹ S ² S ³	102.3 (0.2)	S ⁶ S ⁷ S ⁸	107.4 (0.2)	S ⁴ S ⁵ S ⁶ /S ⁵ S ⁶ S ⁷	98.8	S ⁸ S ¹ S ² /S ¹ S ² S ³	102.2
S ² S ³ S ⁴	108.4 (0.2)	S ¹ S ⁸ S ⁷	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 S₈O-Moleküle wurde bereits früher aufgrund des IR-Spektrums des kristallinen S₈O vermutet^[2].

Der kleinste intermolekulare S-S-Abstand entspricht mit 3,388 Å den Befunden an rhombischem Schwefel^[4] (van-der-Waals-Abstand: 3,6 Å).

Die im Zusammenhang mit der Stabilität von Schwefelringen vieldiskutierten Diederwinkel variieren im S_8O -Ring

in relativ weiten Grenzen. Der Mittelwert 101.4° ist aber nur wenig größer als der beim rhombischen Cyclooctaschwefel gefundene Wert von 99° ^[5].

Eingegangen am 5. März 1973 [Z 812]

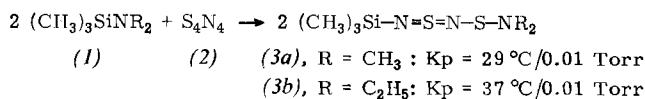
- [1] 20. Mitteilung über Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie vom Senator für Wirtschaft des Landes Berlin unterstützt. – 19. Mitteilung: R. Steudel, P. Luger u. H. Bradaczek, *Angew. Chem.* 85, 307 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 316 (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^[**]

Von *Herbert W. Roesky* und *Michael Dietl*^[*]

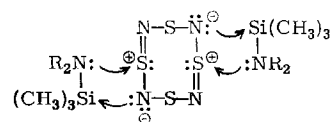
Die Spaltung von Silicium-Stickstoff- oder Zinn-Stickstoff-Bindungen mit Halogeniden RX hat sich als vielseitiges Syntheseverfahren erwiesen^[1,2]. Einschleibsreaktionen mit S_4N_4 sind bisher nicht bekannt.

Wir haben nun SiN- (sowie auch SnN-)Verbindungen des Typs (1) ^[3] im Molverhältnis 2:1 mit Tetraschwefeltetranitrid (2) umgesetzt und dabei Produkte mit einem S₂N₃-Gerüst (3) erhalten, z. B.



Für den Reaktionsablauf erscheint ein nucleophiler Angriff des Aminstickstoffs auf ein Schwefelatom des S_4N_4 -Rings

plausibel, wobei die Metall-Stickstoff-Bindung elektrophil gespalten wird^[4].



[*] 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.