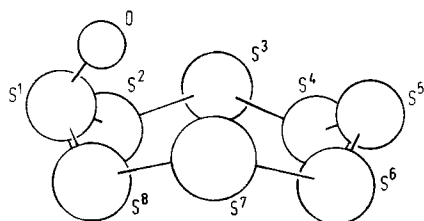


besitzt annähernd die Symmetrie  $C_s$ . Die S-Atome bilden einen kronenförmigen Ring, wobei je vier Atome annähernd in einer Ebene liegen. Die beiden Ebenen sind praktisch parallel. Das O-Atom befindet sich in axialer Position zum Ring. Der SO-Kernabstand 1.483 Å entspricht dem aus der Valenzkraftkonstante  $f(SO)$  berechneten Wert von 1.49 Å<sup>[21]</sup>.



[2812.1]

Abb. 1. Struktur des Moleküls  $S_8O$ .

Die intramolekularen SS-Abstände sind wesentlich stärker differenziert als im  $S_8$ -Ring des rhombischen  $\alpha$ -Schwefels, wo sie zwischen 2.042 und 2.050 Å variieren<sup>[41]</sup>. 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<sup>[21]</sup>. 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 neben- und übereinander gestapelter Moleküle eine ebene Zick-Zack-Kette bilden:

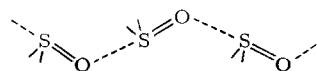


Tabelle 1. Abstände und Winkel im  $S_8O$ -Molekül. Standardabweichungen in Klammern.

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

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  $S_8O$ -Moleküle wurde bereits früher aufgrund des IR-Spektrums des kristallinen  $S_8O$  vermutet<sup>[21]</sup>.

Der kleinste intermolekulare SS-Abstand entspricht mit 3.388 Å den Befunden an rhombischem Schwefel<sup>[41]</sup> (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 Cyclooktaschwefel gefundene Wert von 99°<sup>[5]</sup>.

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.

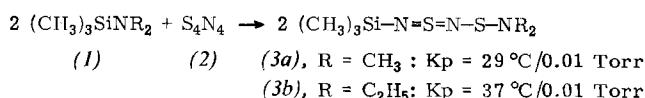
[5] F. Tuinstra: *Structural Aspects of the Allotropy of Sulfur and the other Divalent Elements*, Waltman, Delft 1967, S. 23.

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

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

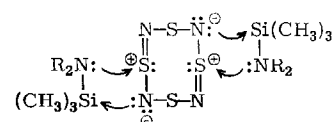
Die Spaltung von Silicium-Stickstoff- oder Zinn-Stickstoff-Bindungen mit Halogeniden  $RX$  hat sich als vielseitiges Syntheseverfahren erwiesen<sup>[1, 2]</sup>. Einschleibungsreaktionen mit  $S_4N_4$  sind bisher nicht bekannt.

Wir haben nun  $SiN$ - (sowie auch  $SnN$ -)Verbindungen des Typs (1)<sup>[3]</sup> im Molverhältnis 2:1 mit Tetraschwefeltetranitrid (2) umgesetzt und dabei Produkte mit einem  $S_2N_3$ -Gerüst (3) erhalten, z. B.



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

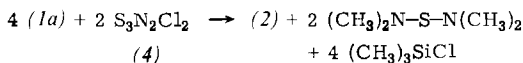
plausibel, wobei die Metall-Stickstoff-Bindung elektrophil gespalten wird<sup>[41]</sup>.



[\*] 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.

Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang die Reaktion von  $S_3N_2Cl_2$  (4) mit SiN-Verbindungen. Läßt man beispielsweise (4) im Molverhältnis 1:2 mit (1a) reagieren, so entsteht als Zwischenprodukt  $S_4N_4$  (2).



(2) liegt hier in besonders reaktiver Form vor und setzt sich mit weiterem (1a) nach der ersten Reaktionsgleichung vollständig zu (3a) um.

Die Verbindungen (3) sind intensiv rote<sup>[5]</sup>, ölige Flüssigkeiten, die bei vermindertem Druck unzersetzt destillieren und mit Halogeniden RX reagieren<sup>[6]</sup>.

(3a) zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die erwarteten zwei Singulettis im Intensitätsverhältnis 3:2 bei  $\delta_{(\text{CH}_3)_3\text{Si}} = -0.33$  und  $\delta_{(\text{CH}_3)_2\text{N}} = -2.93$  ppm gegen  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , extern. Im IR-Spektrum beobachtet man Absorptionen bei 2990 s, 2980 s, 2890 s, 1452 st, 1255 sst, 1187 sst, 1037 s, 962 sst, 850 sst, 760 st, 673 st, 633 st,  $471 \text{ cm}^{-1}$  (kapillar zwischen KBr-Platten). Die Banden um  $2900 \text{ cm}^{-1}$  werden der C-H-Valenz-, die bei  $1452 \text{ cm}^{-1}$  einer entsprechenden Deformationsschwingung zugeordnet. Die starken Banden bei 1255 und  $1187 \text{ cm}^{-1}$  gehören zu S=N-Valenzschwingungen.

Einschiebungsreaktionen mit  $S_4N_4$  an anderen Organometallderivaten werden zur Zeit untersucht.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0.05 mol  $S_3N_2Cl_2$  bzw. 0.1 mol  $S_4N_4$  werden in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in einem Zweihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Rückflußkühler suspendiert bzw. teilweise gelöst. Dazu läßt man 0.2 mol  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNR}_2$  so zutropfen, daß das Methylenchlorid gerade siedet. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt im Ölpumpenvakuum destilliert. Die Umsetzung verläuft mit nahezu quantitativer Ausbeute an (3)<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 9. März 1973 [Z 815a]

[1] O. J. Scherer, Organometal. Chem. Rev. A 3, 281 (1968).

[2] H. W. Roesky u. O. Petersen, Angew. Chem. 84, 946 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 918 (1972).

[3] H. W. Roesky u. H. Wier, unveröffentlicht.

[4] M. Becke-Goehring u. E. Fluck in C. B. Colburn: Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry. Elsevier, Amsterdam 1966, S. 150–240.

[5] W. Fries, Dissertation, Universität Heidelberg 1962.

[6] H. W. Roesky u. G. Remmers, unveröffentlicht.

[7] Die Zusammensetzung der Verbindungen (3) wurde durch vollständige Elementaranalyse gesichert.

### Eine neuartige kovalente Azid-Reaktion in der Phosphorchemie<sup>[\*\*]</sup>

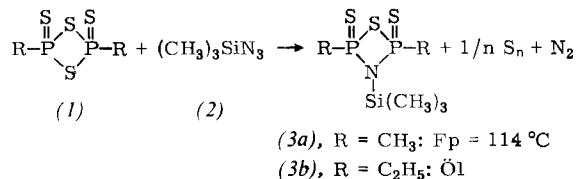
Von Herbert W. Roesky und Michael Dietl<sup>[\*]</sup>

Die bekannte Azid-Reaktion zur Darstellung von Phosphazenen ist mit den Namen Staudinger und Horner verbunden.

[\*] 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.

den: Dabei werden Phosphan-Derivate mit Alkyl-, Aryl- oder Carbonsäureaziden umgesetzt<sup>[1–4]</sup>. Läßt man cyclische Alkyldithiophosphonsäureanhydride (1) mit Natriumazid reagieren, so führt dies zur vollständigen Spaltung des Ringes<sup>[5]</sup>. Im Gegensatz dazu bilden sich aus Trimethylsilylazid (2) und (1) in quantitativer Ausbeute Heterocyclen des Typs (3).



Die Abspaltung von Schwefel und Stickstoff setzt bereits bei Raumtemperatur ein. Ein Überschuß von (2) bewirkt keinen weiteren Stickstoffeinbau.

(3a) ist farblos und sublimierbar und konnte aufgrund des  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrums eindeutig identifiziert werden<sup>[6]</sup>. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe ein Singulett bei  $\delta = -0.53$  ppm und für die  $\text{CH}_3\text{P}$ -Gruppen ein Dublett bei  $\delta = -2.52$  ppm mit  $J_{\text{HCP}} = 14.5$  Hz (gegen  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , extern; Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Im Massenspektrum beobachtet man für m/e neben dem Molekül-Ion 275 (58%) folgende charakteristische Bruchstücke: M– $\text{CH}_3$  260 (67%), M– $2\text{CH}_3$  245 (1%), M– $\text{SCH}_3$  228 (3%), M– $2\text{S}$  211 (7%), M– $\text{S}_2\text{CH}_3$  196 (10%),  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNPS}_2$  182 (5%),  $(\text{CH}_3)_2\text{P}_2\text{S}_2\text{N}$  170 (12%),  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNP}_2\text{CH}_3$  164 (10%),  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNPS}$  150 (100%),  $(\text{CH}_3)_2\text{P}_2\text{SN}$  138 (10%),  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNP}$  118 (26%),  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  73 (62%), PS 63 (11%), PN 45 (20%), S 32 (65%).

Das IR-Spektrum von (3a) (KBr-Preßling) weist Banden bei 2970 s, 2910 s, 1398 sst, 1300 sst, 1295 sst, 1286 st, 1255 sst, 985 sst, 910 sst, 845 sst, 770 sst, 758 sst, 700 sst, 620 sst, 541 st, 430 sst, 412 sst, 340 st und  $320 \text{ cm}^{-1}$  auf. Es unterscheidet sich vom Spektrum von (1a) besonders im Bereich der (HCSi)-Deformationsschwingung.

#### Arbeitsvorschrift:

Zur Aufschlammung von 22 g (0.1 mol)  $(\text{CH}_3)_3\text{PS}_2$  in 300 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 11.5 g (0.1 mol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  unter Rühren zugetropft. Es setzt sofort heftige Gasentwicklung ein. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch kurze Zeit erwärmt und dann unter Stickstoff vom ausgefallenen Schwefel abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand entweder aus  $\text{CCl}_4$  umkristallisiert oder im Ölpumpenvakuum sublimiert. Die Ausbeute ist quantitativ (27 g).

Eingegangen am 9. März 1973 [Z 815b]

[1] H. Staudinger u. J. Meyer, Helv. Chim. Acta 2, 635 (1919).

[2] H. Staudinger u. E. Hauser, Helv. Chim. Acta 4, 861 (1921).

[3] L. Horner u. A. Gross, Liebigs Ann. Chem. 591, 117 (1955).

[4] W. Kesting, J. Prakt. Chem. 105, 242 (1923).

[5] G. Schrader, DBP 1 104 506 (1961); Chem. Abstr. 56, 1482h (1962).

[6] E. Fluck u. H. Binder, Z. Anorg. Allg. Chem. 354, 113 (1967).