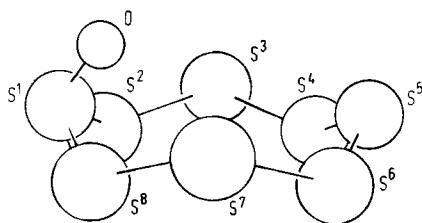


besitzt annähernd die Symmetrie C₂. Die S-Atome bilden einen kronenförmigen Ring, wobei je vier Atome annähernd in einer Ebene liegen. Die beiden Ebenen sind praktisch parallel. Das O-Atom befindet sich in axialer Position zum Ring. Der SO-Kernabstand 1,483 Å entspricht dem aus der Valenzkraftkonstante f(SO) berechneten Wert von 1,49 Å^[2].



[2812.1]

Abb. 1. Struktur des Moleküls S₈O

Die intramolekularen SS-Abstände sind wesentlich stärker differenziert als im S₈-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 (S¹S² und S¹S⁸; 2.20 Å). Diese SS-Bindungen sind als Teilbindungen anzusehen, und wahrscheinlich ist die Zersetzung von S₈O bei Raumtemperatur auf die leichte Spaltung einer dieser Bindungen zurückzuführen. Bei dieser Zersetzung entstehen SO₂ und polymerer Schwefel^[2]. Die SO₂-Abspaltung ist ohne Diffusion oder Rotation der S₈O-Moleküle im Kristall möglich, da die Packung so erfolgt, daß die SO-Gruppen nebeneinander gestapelter Moleküle eine ebene Zick-Zack-Kette bilden:

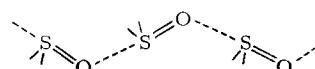


Tabelle 1. Abstände und Winkel im S₈O-Molekül. Standardabweichungen in Klammern.

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 ¹ S ⁸	101.8 (0.2)	S ² S ⁸ 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 ⁷ /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 SS-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 yieldiskutierten Diederwinkel variieren im S₈O-Ring

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

Eingegangen am 5. März 1973 [Z 812]

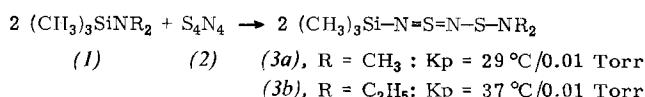
- [1] 20. Mitteilung über Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie vom Senator für Wirtschaft des Landes Berlin unterstützt. – 19. Mitteilung: *R. Steudel, P. Luger u. H. Bradaczek*, Angew. Chem. 85, 307 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 316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

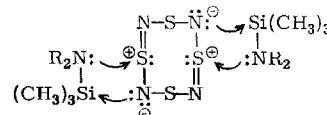
Die Spaltung von Silicium-Stickstoff- oder Zinn-Stickstoff-Bindungen mit Halogeniden RX hat sich als vielseitiges Syntheseverfahren erwiesen^[1, 2]. Einschiebungsreaktionen mit S₄N₄ sind bisher nicht bekannt.

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-Gehrüst (3) erhalten, z. B.



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

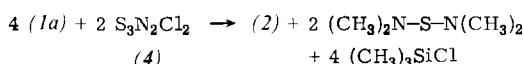
plausibel, wobei die Metall-Stickstoff-Bindung elektrophil gespalten wird^[4].



[*] 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.

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 rot^[5], ölige Flüssigkeiten, die bei verminderter Druck unzersetzt destillieren und mit Halogeniden RX reagieren^[6].

(3a) zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die erwarteten zwei Singulette 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 st, 2890 s, 1452 st, 1255 sst, 1187 sst, 1037 s, 962 sst, 850 sst, 760 st, 673 st, 633 st, 471 cm^{-1} (kapillar zwischen KBr-Platten). Die Banden um 2900 cm^{-1} werden der C—H-Valenz-, die bei 1452 cm^{-1} einer entsprechenden Deformationsschwingung zugeordnet. Die starken Banden bei 1255 und 1187 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 CH_2Cl_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)^[7].

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. Wiezer, 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^[**]

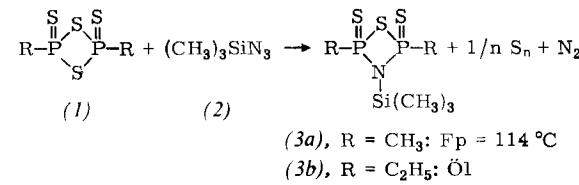
Von Herbert W. Roesky und Michael Dietl^[**]

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

[*] 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^[1–4]. Läßt man cyclische Alkyldithiophosphonsäureanhydride (1) mit Natriumazid reagieren, so führt dies zur vollständigen Spaltung des Ringes^[5]. 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^[6]. 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 CH_3P -Gruppen ein Dublett bei $\delta = -2.52$ ppm mit $J_{\text{HCP}} = 14.5 \text{ Hz}$ (gegen $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, extern; Lösung in CH_2Cl_2). Im Massenspektrum beobachtet man für m/e neben dem Molekül-Ion 275 (58%) folgende charakteristische Bruchstücke: M—CH₃, 260 (67%), M—2CH₃, 245 (1%), M—SCH₃, 228 (3%), M—2S, 211 (7%), M—S₂CH₃, 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 cm^{-1} auf. Es unterscheidet sich vom Spektrum von (1a) besonders im Bereich der (HCSi)-Deformationsschwingung.

Arbeitsvorschrift:

Zur Aufschämmung von 22 g (0.1 mol) $(\text{CH}_3\text{PS}_2)_2$ in 300 ml CH_2Cl_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 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 1104506 (1961); Chem. Abstr. 56, 1482 h (1962).
- [6] E. Fluck u. H. Binder, Z. Anorg. Allg. Chem. 354, 113 (1967).