

Abb. 1. Struktur des Anions $[\text{Mn}(\text{MnO}_4)_6]^{2-}$ in fester Hexamanganato(VII)-mangan(IV)-säure $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mn}(\text{MnO}_4)_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (1).

(bei -120°C); $Z = 16$; $d_{\text{ber.}} = 2.24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Struktur wurde aus 1457 Filmdaten bestimmt und bis $R = 0.092$ verfeinert. Über das Verhalten wäßriger Permangansäure-Lösungen beim Einengen unter verschiedenen Bedingungen soll später berichtet werden. Die Frage nach der Existenz einer reinen „festen Permangansäure“ bleibt weiterhin offen. Allerdings lassen die bisherigen Befunde, das Verhalten von Mn_2O_3 [12] gegenüber Wasser sowie kristallchemische Überlegungen an der Stabilität einer festen Phase im System Mn_2O_3 - H_2O (als Hydrat $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ oder, wie früher postuliert, als HMnO_4 oder als $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{MnO}_4^-$ [3]) zweifeln.

Eingegangen am 30. April 1974 [Z 65]

[1] B. Krebs u. K.-D. Hassse, Z. Naturforsch. 28b, 218 (1972). In dieser Arbeit (Anfang 3. Absatz) muß es 0.5 M statt 0.5 mM heißen und (Ende 3. Absatz) – 180°C statt 18°C .

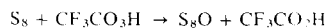
[2] O. Glemser u. H. Schröder, Z. Anorg. Allg. Chem. 271, 293 (1953)

[3] N. A. Frigerio, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6200 (1969).

Cyclooctaschwefeloxid aus Cyclooctaschwefel^[1]

Von Ralf Steudel und Jörg Latte^[1]

Cyclooctaschwefelmonoxid wurde zuerst als ein Produkt der Umsetzung von Thionylchlorid mit „Rohsulfan“ H_2S_8 isoliert^[2]. Wir haben nun gefunden, daß sich Cyclooctaschwefel mit Trifluorperessigsäure (Molverhältnis 1:1) in einfacher Weise direkt oxidieren läßt:



Das so mit ca. 45% Ausbeute erhältliche S_8O ist in Farbe, Kristallform, Zersetzungspunkt, Löslichkeit, Zusammensetzung und IR-Spektrum^[3] mit dem aus SOCl_2 und H_2S_8 dargestellten Produkt identisch. Der neue, ergiebigere Syntheseweg erfordert wesentlich weniger Zeit und experimentellen Aufwand.

Arbeitsvorschrift:

3.76 g (14.7 mmol) S_8 werden in 800 ml CH_2Cl_2 durch Erhitzen am Rückfluß gelöst. Die homogene Lösung wird langsam auf 0°C abgekühlt und mit einem schwarzen Tuch vor Licht geschützt. Unter Rühren tropft man innerhalb 1 h eine – durch Suspendieren von 1 g (14.7 mmol) 50proz. H_2O_2 in 50 ml CH_2Cl_2 von 0°C und rasches Hinzufügen von 5 ml (36 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid frisch bereitete – Lösung von Trifluorperessigsäure zu. Das intensiv gelbe Reaktionsgemisch wird im Vakuum bei 20°C Badtemperatur auf 1/3 des ursprünglichen Volumens eingengt, wobei bereits ein Niederschlag ausfällt. Zur weiteren Kristallisation wird auf -20°C abgekühlt. Der Niederschlag wird auf einer Glasfritte gesammelt, mit CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält so 1.8 g fast reines S_8O , das sich durch Umkristallisieren aus CS_2 analysenrein isolieren läßt.

Eingegangen am 3. Mai 1974 [Z 67]

[*] Prof. Dr. R. Steudel und Dipl.-Chem. J. Latte
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

[1] 23. Mitteilung über Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen. Als 22. Mitteilung gilt: H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus u. R. Steudel, Angew. Chem. 85, 987 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 933 (1973). 21. Mitteilung: [3].

[2] R. Steudel u. M. Rebsch, Angew. Chem. 84, 344 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 302 (1972); R. Steudel, P. Luger, H. Bradaczek u. M. Rebsch, ibid. 85, 452 (1973) bzw. 12, 423 (1973).

[3] R. Steudel u. M. Rebsch, J. Mol. Spectrosc., 51, 334 (1974).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Allylsulfoxide – nützliche Zwischenprodukte in der organischen Synthese – sind das Thema eines Berichts von D. A. Evans und G. C. Andrews. In den Allylsulfoxiden ist die chemische Reaktivität „umgepolt“. Beispielsweise kann das sulfoxid-

stabilisierte Carbanion (1), das aus dem Allylsulfoxid mit Organolithium-Verbindungen zu erhalten ist, als Äquivalent des Carbanions (2) angesehen werden. Ionen vom Typ (1)

