

Abb. 1. Struktur des Anions  $[\text{Mn}(\text{MnO}_4)_6]^{3-}$  in fester Hexamanganato(VII)-mangan(IV)-säure ( $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot [\text{Mn}(\text{MnO}_4)_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ) (1).

(bei  $-120^\circ\text{C}$ );  $Z=16$ ;  $d_{\text{ber.}}=2.24\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . 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  $\text{Mn}_2\text{O}_7^{(3)}$  gegenüber Wasser sowie kristallchemische Überlegungen an der Stabilität einer festen Phase im System  $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$  (als Hydrat  $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{-xH}_2\text{O}$  oder, wie früher postuliert, als  $\text{HMnO}_4$  oder als  $\text{H}_3\text{O}^+ \text{MnO}_4^-$ ) zweifeln.

Eingegangen am 30. April 1974 [Z 65]

[1] B. Krebs u. K.-D. Hasse, Z. Naturforsch. 28b, 218 (1972). In dieser Arbeit (Anfang 3. Absatz) muß es 0.5M statt 0.5 mM heißen und (Ende 3. Absatz)  $-180^\circ\text{C}$  statt  $-18^\circ\text{C}$ .

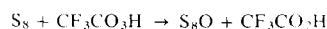
[2] O. Glemser u. H. Schröder, Z. Anorg. Allg. Chem. 271, 293 (1953).

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

## Cyclooktaschwefeloxid aus Cyclooktaschwefel<sup>[1]</sup>

Von Ralf Steudel und Jörg Latte<sup>[1+]</sup>

Cyclooktaschwefelmonoxid wurde zuerst als ein Produkt der Umsetzung von Thionylchlorid mit „Rohsulfan“  $\text{H}_2\text{S}_n$  isoliert<sup>[2]</sup>. Wir haben nun gefunden, daß sich Cyclooktaschwefel mit Trifluorperessigsäure (Molverhältnis 1:1) in einfacher Weise direkt oxidieren läßt:



Das so mit ca. 45% Ausbeute erhältliche  $\text{S}_8\text{O}$  ist in Farbe, Kristallform, Zersetzungspunkt, Löslichkeit, Zusammensetzung und IR-Spektrum<sup>[3]</sup> mit dem aus  $\text{SOCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}_n$  dargestellten Produkt identisch. Der neue, ergiebigere Syntheseweg erfordert wesentlich weniger Zeit und experimentellen Aufwand.

### Arbeitsvorschrift:

3.76 g (14.7 mmol)  $\text{S}_8$  werden in 800 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Erhitzen am Rückfluß gelöst. Die homogene Lösung wird langsam auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit einem schwarzen Tuch vor Licht geschützt. Unter Rütteln tropft man innerhalb 1 h eine – durch Suspendieren von 1 g (14.7 mmol) 50proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  von  $0^\circ\text{C}$  und rasches Hinzufügen von 5 ml (36 mmol) Trifluorperessigsäureanhydrid frisch bereitete – Lösung von Trifluorperessigsäure zu. Das intensiv gelbe Reaktionsgemisch wird im Vakuum bei  $20^\circ\text{C}$  Badtemperatur auf 1/3 des ursprünglichen Volumens eingeengt, wobei bereits ein Niederschlag ausfällt. Zur weiteren Kristallisation wird auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt. Der Niederschlag wird auf einer Glasfritte gesammelt, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält so 1.8 g fast reines  $\text{S}_8\text{O}$ , das sich durch Umlösung aus  $\text{CS}_2$  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)

