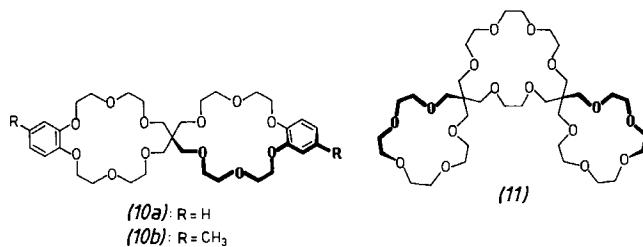


und (9) – in die Ringe eingebaut^[8]. (8) (farbloses viskoses Öl) bietet einen Hohlräum für Alkalimetall-/Erdalkalimetall- und einen für Übergangsmetallionen an, (9) (farblose Kristalle, $F_p = 123\text{--}125^\circ\text{C}$) ist eine Kombination aus zwei Alkalimetall-/Erdalkalimetall-freundlichen Ringen und einem Schwermetall-freundlichen Ring. Von (9) konnte ein gemischter 1:2:1-(Ligand: $\text{K}^+ : \text{Co}^{2+}$)-KSCN/ $\text{Co}(\text{SCN})_2$ -Komplex ($F_p = 106\text{--}108^\circ\text{C}$) isoliert werden, der das Co^{2+} -Ion wahrscheinlich im mittleren Ring enthält.



Weitere Spirogerüst-/Heteroatomkombinationen^[8] – z. B. (10a) (farblose Kristalle, $F_p = 77\text{--}78^\circ\text{C}$), der *chirale* Ligand (10b) (farblose Kristalle, $F_p = 55\text{--}57^\circ\text{C}$) und das *angular* verknüpfte (11) (farbloses viskoses Öl) – lassen Ausbaufähigkeit des Konzeptes erkennen und auf neuartige Anwendungen hoffen, z. B. die gleichzeitige Gewinnung von mehreren kostbaren Metallen aus Meerwasser.

Eingegangen am 21. Dezember 1978 [Z 153]

- [1] D. J. Cram, J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* 11, 8 (1978); J.-M. Lehn, *ibid.* 11, 49 (1978); F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
 - [2] Vgl. E. Weber, F. Vögtle, *Kontakte (Merck)* 1978, (2), 16.
 - [3] R. C. Hayward, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 25, 15 (1977); A. J. Hopfinger: *Intermolecular Interactions and Biomolecular Organization*. Wiley, New York 1976.
 - [4] A. H. Alberts, R. Annunziate, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 8502 (1977); J. E. Bulkowski, P. L. Burk, M. F. Ludmann, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 498.
 - [5] Vgl. A. C. Coxon, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1977, 767.
 - [6] Elementaranalysen, Massenspektren und andere Spektren stimmen für alle Liganden und Komplexe mit den angegebenen Strukturen überein; Schmelzpunkte sind unkorrigiert.
 - [7] Diese Notationsweise bezieht sich auf die Anzahl der in den Einzelringen enthaltenen Sauerstoffatome.
 - [8] Synthesen siehe E. Weber et al., noch unveröffentlicht.

Cyclodiaz-a- λ^6 -thiane, Synthesen und Strukturen^[**]

Von Frank-Michael Tesky, Rüdiger Mews und Bernt Krebs^[*]

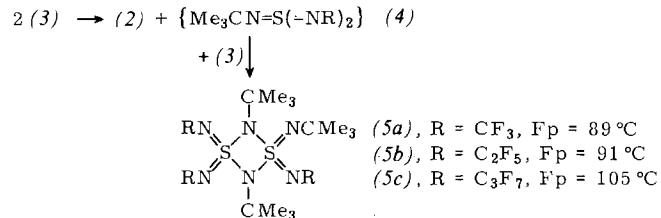
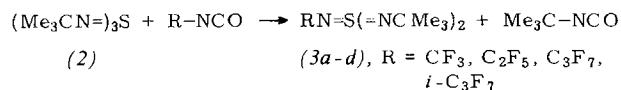
Iminoschwefelverbindungen vom „Ypsilonolien“-Typ ($\text{RN}=\text{S}$) mit $\text{R}=\text{SiMe}_3$ (1)^[1a] oder CMe_3 (2)^[1b] sind bei

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Mews, Dipl.-Chem. F. M. Tesky
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

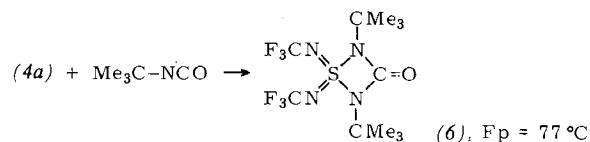
Prof. Dr. B. Krebs
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Raumtemperatur stabil, die aus (2) durch Umsetzung mit Perfluoralkylisocyanaten zugänglichen Derivate (3) jedoch nur kurze Zeit haltbar. So dismutieren (3a)–(3c) unter Rückbildung von (2) und den sehr reaktiven Bis(perfluoralkyl)-Derivaten (4), die nicht isoliert werden konnten, sondern sofort mit noch vorhandenem (3) zu den Cyclodiazia- λ^6 -thianen (5a)–(5c) weiterreagieren; (3d) ist ausnahmsweise beständig.



Die Zwischenprodukte (4) lassen sich durch Abspargreaktionen^[2] nachweisen, z. B.:



Strukturbestimmungen an Cyclodiaza- λ^6 -thianen^[3] liegen bisher nicht vor. Unsere Untersuchungen an (5b) zeigen, daß das S,N₂-Gerüst nicht planar ist.

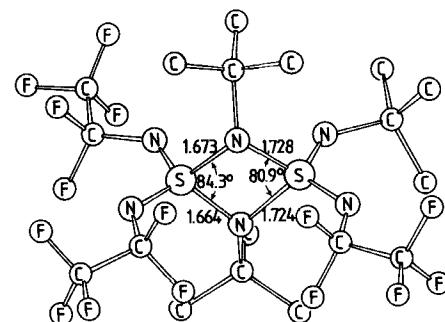
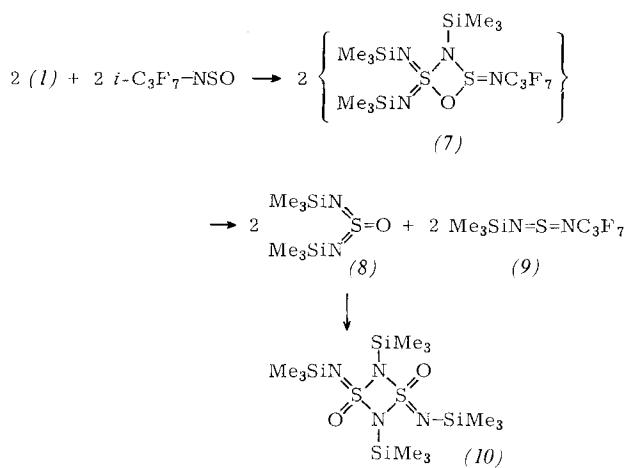


Abb. 1. Molekülstruktur des Cyclodiaza- λ^6 -thians (5b) im Kristall mit Bindungslängen und -winkeln im Ring ($\sigma = 0.007 \text{ \AA}$ bzw. 0.3°).

(5b) kristallisiert monoklin ($P2_1/c$, $a = 10.802(3)$, $b = 16.501(3)$, $c = 18.948(4)$ Å, $\beta = 120.28(4)$ °, $Z = 4$). Die Röntgen-Strukturanalyse ($R = 6.5\%$) ergab einen nichtplanaren S_2N_2 -Ring mit SNS-Winkeln von $95.7(3)$ ° und transannularen S...S- und N...N-Abständen von $2.517(3)$ bzw. $2.240(7)$ Å. Die Abweichungen der Ring-S- und -N-Atome von der mittleren Ringebene betragen $+0.10$ bzw. -0.10 Å. Exocyclische SN-Abstände: $1.469(6)$ – $1.532(7)$ Å, zugehörige SNC-Winkel: $125.4(6)$ – $130.9(6)$ °.

Die Geometrie des S_2N_2 -Ringes scheint stark abhängig zu sein von der Natur der Liganden: Im Gegensatz zu (5b) ist der Ring im 1,3-Dioxo-tetrakis(trimethylsilyl)-Derivat (10) völlig planar (vgl. Abb. 2). (10) ist leicht aus (1) und dem Perfluoralkyl-*N*-sulfinylamin $i\text{-}C_3F_7\text{NSO}$ erhältlich:



Aufgrund der isolierbaren Zwischen- bzw. Nebenprodukte (8)¹⁴¹ und (9) sollte diese Reaktion über das Oxadithiazetidin (7) ablaufen.

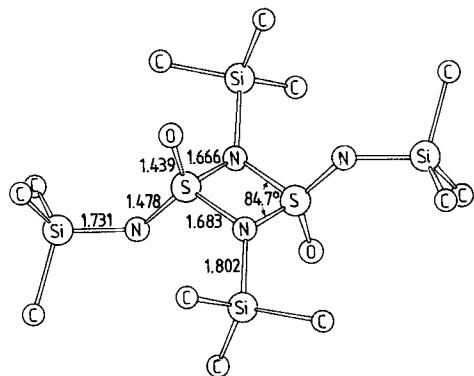


Abb. 2. Molekülstruktur des Cyclodiazia- λ^6 -thians (10) im Kristall mit Bindungslängen und -winkeln ($\sigma = 0.002 \text{ \AA}$ bzw. 0.1°).

Im kristallinen (10) ($I\bar{4}_1/a$, bei -120°C : $a=20.231(4)$, $c=12.199(3)\text{\AA}$, $Z=8$; R-Faktor der Strukturanalyse bei -120°C : 3.0%) weist das zentrosymmetrische Molekül einen ebenen S_2N_2 -Ring auf ($\text{S}\dots\text{S} 2.477(1)$, $\text{N}\dots\text{N} 2.257(4)\text{\AA}$). Ebenso wie in (5b) sind die Ring-N-Atome pyramidal konfiguriert. Weitere Bindungswinkel: $\text{N}_{\text{exocycl.}}-\text{S}-\text{O} 120.8(1)$, $\text{S}-\text{N}_{\text{exocycl.}}-\text{Si} 135.2(1)$.

Arbeitsvorschrift

2,4-Bis(*tert*-butyl)-1-(*tert*-butylimino)-1,3,3-tris(pentafluorethylimino)cyclodiaz-a-λ⁶-thian (5b): Zu 1.0 g (4.1 mmol) (2) in 7 ml Diethylether werden bei -196°C 1.9 g (9.0 mmol) Perfluorethylisocyanat kondensiert. Man lässt innerhalb 18 h von -50°C auf Raumtemperatur erwärmen, röhrt noch 24 h und entfernt das Lösungsmittel sowie flüchtige Produkte im Vakuum. Der Rückstand wird in Dichlormethan gelöst, beim Abkühlen auf 0°C kristallisieren 0.375 g (27%) (5b). ¹H-NMR: $\delta_{\text{NC(CH}_3)_3} = +1.49$ (s), $\delta_{>\text{NC(CH}_3)_3} = +1.64$ (s); ¹⁹F-NMR: $\delta_{\text{CF}_3} = -87.28, -78.45, -87.67$ (1:1:1), $\delta_{\text{CF}_2} = -85.86, -88.33$ (1:2).

1,3-Dioxo-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-bis(trimethylsilylimino)cyclodiaza- λ^6 -thian (10): Umsetzung von 2.93 g (10 mmol) (1) mit 4.62 g (20 mmol) *N*-Sulfinyl(*p*-fluorisopropyl)amin in 7 ml Diethylether ergibt nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur 2.6 g (86%) (9), $K_p = 130^\circ\text{C}$, und 1.0 g (23%) (10), $F_p = 86^\circ\text{C}$. Die Reinigung von (10) gelingt durch Umkristallisation aus Pentan. $^1\text{H-NMR}$: $\delta_{\text{--NSi}(\text{CH}_3)_3} = +0.21$, $\delta_{\text{--NSi}(\text{CH}_3)_4} = +0.415$; MS: $m/e = 444$ (18%, M^+).

Eingegangen am 11. Dezember 1978 [Z 167]

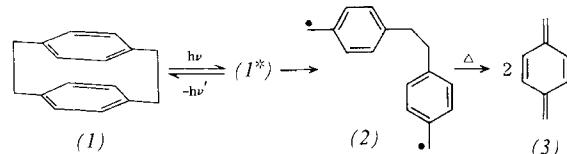
- [1] a) *O. Glemser, J. Wegener*, Angew. Chem. 82, 324 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 309 (1970); b) *O. Glemser, S. Pohl, F. M. Tesky, R. Mews*, *ibid.* 89, 829 (1977) bzw. 16, 789 (1977).
 - [2] *F. M. Tesky, R. Mews, B. Krebs, M. R. Udupa*, Angew. Chem. 90, 722 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 677 (1978).
 - [3] *K. D. Schmidt, R. Mews, O. Glemser*, Angew. Chem. 88, 646 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 614 (1976); *H. W. Roesky, M. Aramaki, L. Schönfelder*, Z. Naturforsch. B 33, 1072 (1978).
 - [4] (8) wurde schon als Produkt der Reaktion von OSF_4 mit $\text{Li}(\text{SiR}_3)_2$ isoliert, sein Dimer (10) dabei jedoch nicht gefunden: *O. Glemser, M. Feser, S. P. v. Halasz, H. Saran*, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 321 (1972).

Erster spektroskopischer Diradikalanachweis bei Photo-cycloreversionen^[**]

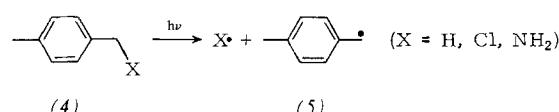
Von Gerd Kaupp, Eberhard Teufel und Henning Hopf^[*]

Kurzlebige Photozwischenprodukte lassen sich bei „erlaubten“ und „verbotenen“ Cycloadditionen (-reversionen) kinetisch nachweisen^[1], und es ist von praktischem Nutzen^[2], sie wie die längerlebigen Zwischenprodukte mit freier^[2b] oder erzwungener^[2c] interner Rotation als 1,4-Diradikale zu bezeichnen^[3]. Da das kinetische Verfahren keine Entscheidung zuläßt, ob in jedem Einzelfall zusätzlich Excimere bzw. Exciplexe vorher, nachher oder parallel entstehen^[2c, 4], kommt dem direkten spektroskopischen Diradikalnachweis erhebliche Bedeutung zu. Wir konnten jetzt erstmals Diradikale bei Photocycloreversionen spektroskopisch identifizieren. Bei geeigneter Durchführung lassen sich photochemische [6 + 6]-Cycloreversionen von [2.2]Paracyclophenanen^[5] auf der Stufe des 1,4-Diradikals^[3a] anhalten. Die über eine Ethano-Kette in *p*-Stellung verknüpften Benzylradikale sind bei schwacher [(2)] oder starker [(7)] gegenseitiger Beeinflussung in glasigen Medien bei tiefen Temperaturen stabil und werden an ihren charakteristischen Absorptions- und Fluoreszenzspektren erkannt (siehe Abb. 1 und 2).

Die Belichtung von (1) ($\text{Fp} = 285^\circ\text{C}$) in einem Glas aus 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) bei 83 K mit Quecksilber-Niederdruckbrennern ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$) führt in Konkurrenz zur Excimerfluoreszenz und Phosphoreszenz zu (3)^[5]. Bei 77 K entsteht nicht (3), sondern (2). Man erhält UV/VIS- und Fluoreszenzspektren, die sehr weitgehend mit denen von (5)



übereinstimmen, die nach entsprechender Belichtung von (4)^[6] bei 77 K entstehen (siehe Abb. 1). Die Spektren von (2) sind kaum weniger scharf strukturiert als die Spektren von (5). Die gegenseitige Beeinflussung der beiden Benzylradikale ist



[*] Univ.-Doz. Dr. G. Kaupp [+], Dipl.-Chem. E. Teufel
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Prof. Dr. H. Hopf
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg, Breisgau unterstützt.

[+] Korrespondenzautor.