

Sammet, Vorlesung „Aromatische Zwischenprodukte“, Universität Frankfurt, Wintersemester 1978/1979; vgl. hierzu *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 9, S. 499 f., Verlag Chemie, Weinheim 1975; K. Weissmerl, H. J. Arpe: *Industrielle Organische Chemie*, 2. Aufl., S. 329, Verlag Chemie, Weinheim 1978.

- [2] U. Stein, Dissertation, Universität Frankfurt 1980; P. Rittmeyer, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1981, und zit. Lit.; vgl. auch J. Giordan, H. Bock, *Chem. Ber.* 115 (1982), im Druck, zit. Lit.
- [3] Zur Erzeugung von Schwefel- und Silicium-Radikalkationen vgl. z. B. a) H. Bock, G. Brähler, D. Dauplaise, U. Henkel, J. Meinwald, W. Schulz, R. Schlecker, D. Seebach, A. Semkow, U. Stein, *Chem. Ber.* 113 (1980) 289, 3280; 114 (1981) 2622, 2632; b) H. Bock, W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 9.
- [4] So läßt sich 3,4-Bis(trifluormethyl)-1,2-dithiet aus Hexafluor-2-butan und Schwefeldampf synthetisieren [Strukturbestimmung: J. L. Hencher, Q. Sheng, D. G. Tuck, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 899] und mit konz. H_2SO_4 zum Radikalkation oxidieren [G. A. Russel, R. Tanikoga, E. R. Talaty, *ibid.* 94 (1971) 6125, zit. Lit.].

$S_6N_5O_4$, eine Verbindung mit cyclischem Radikalkation $S_3N_3O_4^+$ und cyclischem Anion $S_3N_3O_4^-$ in getrennten Stapeln**

Von Herbert W. Roesky*, Michael Witt,

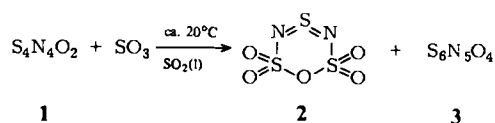
Jürgen Schimkowiak, Martin Schmidt,

Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick

Professor Klaus Weissmerl zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Reaktion von Tetraschwefeltetranitrid mit Schwefeltrioxid oder anderen Lewis-Säuren entstehen in der Regel 1:1-Addukte^[1]. In diesen Verbindungen ist ein Stickstoffatom von S_4N_4 an das elektrophile Zentrum des Reaktionspartners gebunden. Die Struktur des Edukts S_4N_4 (mit allen vier Stickstoffatomen in einer Ebene) ändert sich dabei zu einer Sattelkonformation, in der die Schwefelatome annähernd ein Quadrat bilden; die transannuläre Schwefel-Schwefel-Wechselwirkung im S_4N_4 wird dabei aufgehoben.

Läßt man hingegen das *S,S*-Dioxid $S_4N_4O_2$ ^[4a] 1 mit SO_3 im Molverhältnis 1:2 in flüssigem SO_2 reagieren, so entsteht neben dem bekannten $S_3N_3O_5$ ^[4b] 2 (80%) auch die neue Verbindung $S_6N_5O_4$ 3 (20%).



Die grünscharzen Kristalle von 3 sind extrem empfindlich gegen Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit; sie lassen sich nicht ohne Zersetzung wieder in Lösung bringen.

Wie die Röntgen-Strukturanalyse [monokliner Einkristall, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 700.7(3)$, $b = 1216.8(4)$, $c = 1154.2(3)$ pm, $\beta = 103.61(2)^\circ$; $MoK\alpha$ -Strahlung, 1140 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$, $R = 0.0611$, $R_w = 0.0563$] ergab, setzt sich 3 aus dem Radikalkation $S_3N_3O_4^+$ und dem Anion $S_3N_3O_4^-$ zusammen (Fig. 1). Die Strukturen des Kations^[5] sowie des Anions^[8] mit jeweils anderen Gegenionen sind bereits bekannt. In 3 liegen nun getrennte Stapel dieser Ionen nebeneinander vor.

Die Kationen sind in 3 als locker gebundene zentrosymmetrische Dimere enthalten: Zwei $S \cdots S$ -Abstände von

294.7 pm zwischen jeweils zwei Radikalkationen sind deutlich kürzer als der van-der-Waals-Abstand von 350 pm.

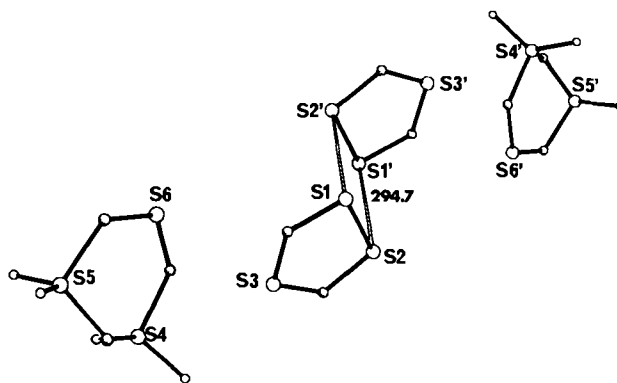


Fig. 1. Struktur der Verbindung 3 im Kristall. Die wichtigsten Abstände betragen (pm, Standardabweichungen in Klammern): S1—S2 215.4(3), S1(2)—N1(2) 159.8 (Mittelwert), N1(2)—S3 157.8 (Mittelwert); N4(5)—S6 154.3 (Mittelwert), N4(5)—S4(5) 167.6 (Mittelwert), N3—S4(5) 158.7 (Mittelwert), S4(5)—O1(2,3,4) 142.8 (Mittelwert).

Der strukturelle Aufbau von 3 mit Radikaleigenschaften könnte als Modell für die Synthese von Elektronenleitern aus Nichtmetallen dienen.

Eingegangen am 8. Februar 1982 [Z 145]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1273–1280

[1] A. Gieren, C. Hahn, B. Dederer, H. W. Roesky, N. Amin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 447 (1978) 179.

[4] a) H. W. Roesky, W. Schaper, O. Petersen, T. Müller, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2695; b) E. Rodek, N. Amin, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 457 (1979) 123.

[5] B. Krebs, G. Henkel, S. Pohl, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* 113 (1980) 226.

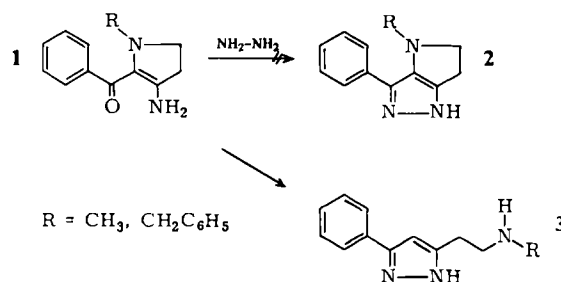
[8] H. W. Roesky, W. Grosse Böwing, I. Rayment, H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 735.

Ungewöhnliche Reaktion von Hydrazin mit β -Aminovinylnketonen

Von Rudolf Kunstmann* und Erich F. Paulus

Professor Klaus Weissmerl zum 60. Geburtstag gewidmet

Für die Bildung von Pyrazolen aus β -Aminovinylnketonen oder 1,3-Dicarbonylverbindungen und Hydrazin oder Hydrazin-Derivaten gibt es zahlreiche Beispiele^[1]. Unerwartet war deshalb, daß 3-Amino-2-benzoyl-4,5-dihydropyrrole 1 mit überschüssigem Hydrazin nicht zu den gewünschten 1,4,5,6-Tetrahydro-pyrrolo[3,2-c]pyrazolen 2, sondern zu 5-(2-Aminoethyl)-3-phenyl-1*H*-pyrazolen 3 reagieren.



[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. M. Witt, J. Schimkowiak, M. Schmidt, Dr. M. Noltemeyer, Prof. Dr. G. M. Sheldrick
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG, Frankfurt am Main, unterstützt.

[*] Dr. R. Kunstmann, Dr. E. F. Paulus
Hoechst Aktiengesellschaft
D-6230 Frankfurt am Main 80