

stoff sollte an der Elektronenstruktur des Ringsystems wenig ändern. Modellrechnungen an **8** zeigen^[10], daß dieses 10π-Ringsystem mit Alkyl- und Aryl-Substituenten eine planare monocyclische Struktur hat; π-Donor-Liganden können eine Pseudo-Jahn-Teller-Verzerrung induzieren, die zu einem bicyclischen 8π-System mit *trans*-anularer S–S-Bindung führt^[10, 14]. Daher wird für das Kation in **6** eine planare Struktur erwartet, die durch die Röntgen-Strukturanalyse an **6** (Abb. 1)^[12] bestätigt wird. C1, S5 und S3, S7 liegen nur wenig ober- bzw. unterhalb der Ebene durch die vier N-Atome (6.2, 7.2, –7.7, –9.0 pm); diese leichte Faltung an S3/S7 führt jedoch zu keiner *trans*-anularen S–S-Wechselwirkung (S–S 400.8 pm). Die S–N-Abstände (Mittelwert 154.9 pm) sind nahezu identisch; sie alternieren nur geringfügig stärker als im $\text{S}_4\text{N}_4^{2+}$ -Ion. Die mittleren S–N-Bindungslängen sind in beiden Systemen etwa gleich und um etwa 1.5 pm kürzer als in den neutralen Arylderivaten von **8**^[9]; eine ähnliche Verkürzung wird für die C–N-Bindungen beobachtet. Das Anion $\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_4^-$ hat nahezu die gleiche Geometrie wie sie in $\text{S}_5\text{N}_5^{\oplus}\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_4^{\ominus}$ ^[7] und $(\text{S}_3\text{N}_2^{\oplus})_2(\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_4^{\ominus})_2$ ^[6] gefunden worden ist.

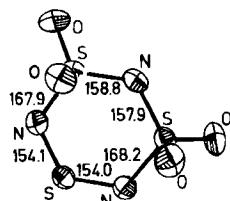
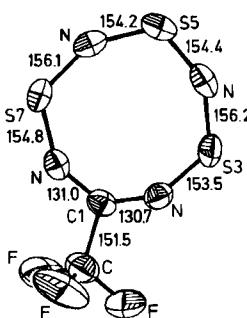


Abb. 1. Die Struktur von **6** im Kristall [12]; Bindungslängen [pm]. Der mittlere S–O-Abstand beträgt 143.0 pm.

Eingegangen am 25. Juli,
in veränderter Fassung am 17. September 1984 [Z 939]

- [1] Wird die Umsetzung nach der unteren Gleichung in einem Stahlautoklaven durchgeführt, ist $\text{S}_5\text{N}_5^{\oplus}\text{FeCl}_4^{\ominus}$ (A. J. Banister, P. J. Dainty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 2658) eines der Hauptprodukte.
- [2] H.-U. Höfs, G. Hartmann, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1389.
- [3] H.-U. Höfs, J. W. Bats, R. Gleiter, G. Hartmann, R. Mews, M. Eckert-Maksić, H. Oberhammer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] H. W. Roesky, W. Schaper, O. Petersen, T. Müller, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2695; M. Witt, Dissertation, Universität Frankfurt am Main 1980.
- [5] Arbeitsvorschrift: In einem Stahlautoklaven mit Teflonauskleidung (Nettovolumen 70 mL) werden 12.1 g (49.5 mmol) **1**, 12.8 g (135 mmol) **2** und 24.8 g (388 mmol) SO_2 40 h bei 55°C gerührt. Nach Abblasen der flüchtigen Produkte werden **4** und **5** durch langsames Erhitzen bis auf 120°C (10^{-4} mbar) aus dem Reaktionsgefäß sublimiert, der verbleibende Rückstand nach Umfüllen in eine „Schaukelapparatur“ [13] mehrfach mit $\text{SO}_2/\text{SO}_2\text{ClF}$ gewaschen und aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Ausbeute 0.46 g **6** (4.3% bezogen auf $(\text{NSCl})_3$) als hellockerfarbener Festkörper, Zersetzung bei 111°C. ${}^{19}\text{F-NMR}$ (in SO_2 , CFCl_3 int. Stan-

dard): $\delta(\text{CF}_3) = -67.03$. IR (Nujol/Kel-F): $\nu = 1727$ (w), 1320 (vs), 1307 (vs), 1270 (vs), 1228 (s, sh), 1220 (vs), 1185 (s), 1163 (vs), 1138 (vs), 1110 (vs), 1081 (s), 1056 (s), 1042 (vs), 1007 (m), 966 (vs), 807 (vs), 732 (s), 713 (w), 707 (m), 702 (m), 650 (w), 628 (vs), 579 (w), 563 (s), 554 (vs), 528 (m), 487 (s), 439 (s), 380 cm^{-1} (s).

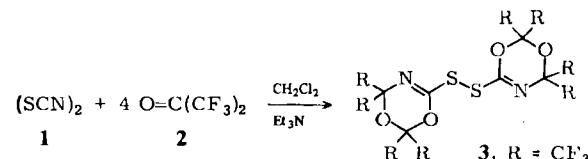
- [6] H. W. Roesky, M. Witt, J. Schimkowiak, M. Schmidt, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 94 (1982) 541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 536; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1273.
- [7] H. W. Roesky, W. Grosse-Böwing, I. Rayment, H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 735.
- [8] R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, D. R. Slim, J. D. Tyrer, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3799; die $\text{S}_4\text{N}_4^{2+}$ -Ionen haben in den meisten Salzen D_{4h} -Symmetrie mit einheitlichen SN-Bindungslängen, lediglich in $\text{S}_4\text{N}_4^{2+}(\text{SbCl}_6)^2$ soll eine etwas von der Planarität abweichende Boot-Konformation vorliegen.
- [9] I. Ernest, W. Holick, G. Rihs, D. Schomburg, G. Shoham, D. Wenkert, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1540.
- [10] R. Gleiter, R. Bartetzko, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3437.
- [11] J. P. Boutique, J. Riga, J. J. Verbist, J. Delhalle, J. G. Fripiat, R. C. Haddon, M. L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 312.
- [12] Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung (Steuerprogramm: W. Clegg, *Acta Crystallogr. A* 37 (1981) 22, 437). Berechnungen auf DG-Eclipse S/250 Minirechner mit dem SHELXTL-System von G. M. S. **6**: P_2_1/c , $a = 1459.0(1)$, $b = 680.936(1)$, $c = 1384.2(2)$ pm; $\beta = 96.491(5)^\circ$; $V = 1.366 \cdot 10^9$ pm 3 ; 2297 unabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$; $R = 0.0379$, $R_w = 0.0469$, $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.00043|F_0|^2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.117 \text{ g cm}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51089, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1234.
- [14] Die Einführung der zu **RC** und **RS** isolobalen R_2P -Gruppe in 3,7-Position bewirkt ebenfalls Faltung des Ringsystems und Ausbildung einer *trans*-anularen S–S-Bindung (S–S 255.1 pm): N. Burford, T. Chivers, P. W. Codding, R. T. Oakley, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 982; N. Burford, T. Chivers, J. F. Richardson, *ibid.* 22 (1983) 1482.

Dithiocyan-Reaktion ohne Spaltung der S–S-Bindung: Cycloaddition mit Hexafluoraceton**

Von *Herbert W. Roesky*, Nayla K. Homsy, Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick*

Professor Kurt Issleib zum 65. Geburtstag gewidmet

Dithiocyan **1**, bereits 1919 von Söderbäck^[11] beschrieben, zeigt die charakteristischen Reaktionen eines Pseudohalogens und dient als vielseitiges Reagens zur Darstellung von Thiocyanaten; die Reaktionen verlaufen unter Spaltung der Schwefel-Schwefel-Bindung. Wir berichten hier über die Cycloaddition von **1** mit Hexafluoraceton **2**, die mit 82% Ausbeute zu dem 4*H*-Dioxazinderivat **3** führt^[2].



In **3** (farblos, $\text{Fp} = 50\text{--}51^\circ\text{C}$) sind, wie die Röntgen-Strukturanalyse bestätigt, zwei 4*H*-Dioxazinringe über eine

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. N. K. Homsy, Dr. M. Noltemeyer, Prof. G. M. Sheldrick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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

Disulfidbrücke verknüpft, so daß das Moleköl eine annähernd zweizählige Symmetrieachse senkrecht zur S-S-Bindung hat (siehe Abb. 1). Der S-S-Abstand beträgt 202.0(2) pm, der Torsionswinkel C-S-S-C = 86.6(2)°.

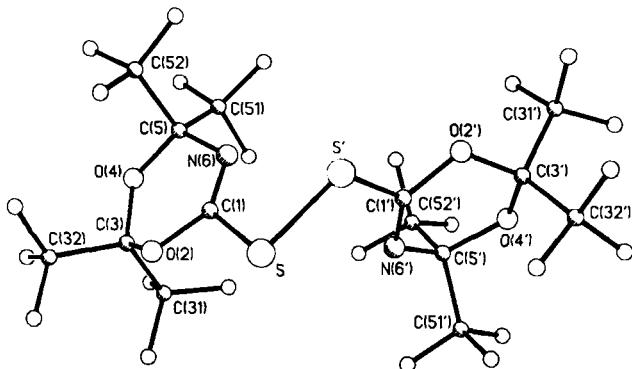
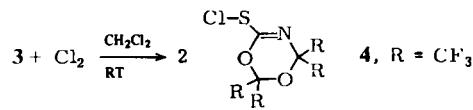
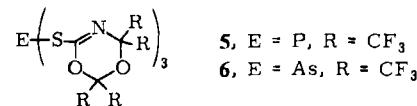


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall. Kristalldaten: Raumgruppe P_{2_1}/c , $a = 1290.3(5)$, $b = 1362.8(7)$, $c = 1416.8(6)$ pm, $\beta = 95.76(3)$ °, $Z = 4$, $R = 0.044$ für 2295 unabhängige Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$; Mo κ -Strahlung, $2\theta_{\max} = 45$ °. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Die Zuordnung von Stickstoff und Sauerstoff [O(2)/N(6), O(2')/N(6')] erfolgte anhand der Thermalparameter und der Bindungslängen. Ausgewählte Bindungslängen: C-S 175.9(6), C=N 125.0(6), N-C 142.3(6), C-O 139.7(9), C-C 154.1(7) und C-F 131.7(7) pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51129, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3 kann durch Chlor an der S-S-Bindung zum Sulfensäurechlorid 4 gespalten werden (ca. 45% Ausbeute, gelbe Flüssigkeit, $K_p = 69^\circ\text{C}/64$ mbar).



Auch mit S(SCN)₂, Hg(SCN)₂, P(NCS)₃ oder As(NCS)₃ reagiert Hexafluoracetone unter Cycloaddition^[3]. Die dabei entstehenden neuen Verbindungen sind kristallin und konnten teilweise durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert werden^[3]. P(NCS)₃ und As(NCS)₃ isomerisieren erst zu P(SCN)₃ und As(SCN)₃, bevor sie mit Hexafluoracetone die Addukte 5 und 6 bilden.



Eingegangen am 5. März,
ergänzt am 18. April 1984 [Z 736]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] E. Söderbäck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 419 (1919) 217.
- [2] Arbeitsvorschrift und spektroskopische Daten: Zu einer Lösung von 5.1 g (44 mmol) (SCN)₂ in 100 mL CH₂Cl₂ werden bei -196°C 36.7 g (221 mmol) (CF₃)₂CO und eine katalytische Menge Et₃N kondensiert. Die gelbe Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eingeeignet. Der hellgelbe Rückstand wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet (28 g, 82%) und aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. - ¹⁹F-NMR (C₆F₆, 60 MHz): $\delta = 82.5, 83.6$ (CF₃, Septett); ¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): $\delta = 159.3$ (C=N, Singulett), 119.1, 118.4 (CF₃, Quartett). $^1J_{\text{CF}} = 288.6$ bzw. 290.0 Hz, 92.8 (O-C-O, Septett, $^2J_{\text{CF}} = 36.8$ Hz), 84.7 (O-C-N, Septett, $^2J_{\text{CF}} = 34.6$ Hz); ¹H-NMR (KBr): 1670 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1130–1330 cm⁻¹ (ν_{CF}); Raman: 132 (st), 186 (s), 282 (m), 334 (m), 738 (s), 780 (sst), 1678 cm⁻¹ (sst); EI-MS: m/z 780 (100%, M^+); EI-MS: m/z 780 (100%, M^+), 761 (39%, $M^+ - \text{F}$), 711 (37%, $M^+ - \text{CF}_3$), 545 (28%, $M^+ - \text{HFA}-\text{CF}_3$), 422 (50%, $M^+ - 2 \text{HFA}-\text{CN}$), 353 (11%, $M^+ - 2 \text{HFA}-\text{CN}-\text{CF}_3$) (HFA = Hexafluoracetone).
- [3] N. K. Homsy, V. W. Pogatzki, J. Lucas, unveröffentlicht.

NEUE BÜCHER

Hemoglobin: Structure, Function, Evolution, and Pathology. Von R. E. Dickerson und I. Geis. Benjamin/Cummings Publishing Co., Menlo Park, CA 1983. 176 S., geb. \$ 40.50. – ISBN 0-8053-2411-9

Die Autoren sind international unter anderem für ihr ausgezeichnetes Buch „Struktur und Funktion der Proteine“ aus dem Jahre 1969 bekannt. Ihr neues Buch baut darauf insofern auf, als es das erste Kapitel „The Rules of the Game“ nur leicht verändert übernimmt. Das zweite Kapitel „Hemoglobin Structure and Function“ enthält ebenfalls große Teile aus dem früheren Buch, widmet sich dann aber ausführlich neuen Forschungsergebnissen. Im dritten Kapitel „Evolution of the Oxygen Carriers“ spiegelt sich das Interesse der Autoren an allgemeineren naturhistorischen Fragestellungen wider, was schon im früheren Buch viele Leser begeistert hat. Das letzte Kapitel widmet sich schließlich den „Abnormal Human Hemoglobins“ und überbrückt elegant die weite Spanne zwischen Medizin, Molekularbiologie und physikalischen Strukturanalysemethoden. Gemessen am Inhalt des Buches ist der Titel „Hemoglobin“ eine zu enge Klammer. Das wird besonders in den Kapiteln I und III deutlich, die diese Fessel immer wieder sprengen.

Die Fülle der Forschungsergebnisse über das Hämoglobin – die vor allem auf die bewundernswerte, lebenslange, rastlose Tätigkeit von Max Perutz zurückzuführen ist – ist nicht immer in leicht verständliche Form gebracht worden. Allerdings setzen sich wichtige Ergebnisse oft aus vielen kleinen Mosaiksteinen zusammen. Eine Aufbereitung solcher Details zu einfachen Darstellungen ist ein außerordentlich langwieriger Prozeß. Man kann entweder ältere Ergebnisse verarbeitet oder neueste Resultate frisch und damit kaum filtriert anbieten. Dickerson und Geis haben sich für die zweite Alternative entschieden. Dafür werden ihnen alle diejenigen dankbar sein, die die weitgestreute Literatur über Hämoglobinstrukturen nicht mehr überblicken können. Sie finden hier eine übersichtliche, umfassende und exakte Darstellung unter Angabe der Originalzitate.

Insgesamt ist das Werk allen Naturwissenschaftlern und Medizinern, die sich für Beziehungen zwischen Struktur und Funktion von Makromolekülen interessieren, wärmstens zu empfehlen. Überall finden sich allgemeine Prinzipien, die auch den Hämoglobin-Laien faszinieren. Das Buch gibt erstaunliche Details wieder. Die Herausforderung läßt sich nicht übersehen: Alle Erkenntnisse in der