

(4) $\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Zur wäßrigen Suspension (30 ml) von 3.5 g Pyridin-2,6-dicarbonsäure und 3.1 g Vanadiumtrichlorid gibt man 15 ml konz. HCl und erhitzt auf 50°C. Die violette Suspension verfärbt sich unter vollständiger Lösung nach dunkelgrün. Bei Abkühlung auf 5°C scheiden sich gelbe Kristalle ab, die mit Alkohol und Ether gewaschen werden (5 g).

Alle Komplexe geben korrekte Elementaranalysen [V, C, H, N (K, Cs, Cl)].

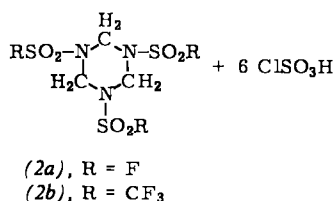
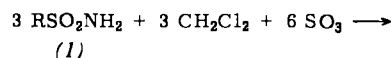
Eingegangen am 9. Februar 1978 [Z 936]

- [1] A. Kurtenacker, F. Wengfeld, Z. Anorg. Allg. Chem. 140, 301 (1924).
 [2] G. Bengtson, Acta Chem. Scand. 27, 2554 (1973).
 [3] K. Wiegardt, Inorg. Chem. 17, 57 (1978); B. Nuber, J. Weiss, K. Wiegardt, Z. Naturforsch., im Druck.
 [4] A. Müller, P. Werle, E. Diemann, P. J. Aymonino, Chem. Ber. 105, 2410 (1972); M. G. B. Drew, C. F. Pygall, Acta Crystallogr. B 33, 2838 (1977).
 [5] Analoge Bindungsverhältnisse wurden durch Neutronenbeugung an einem Hydroxylamido(O,N)-Komplex von Uran(VI) gefunden: H. W. Aldrin, A. van Tets, Acta Crystallogr. B 33, 2997 (1977); B 34, 88 (1978).

Methylenchlorid als Reagens für Cyclisierungen mit SO_3 als HCl-Fänger^[**]

Von Herbert W. Roesky, Minoru Aramaki und Lothar Schönfelder^[*]

Methylenchlorid wird gewöhnlich wegen seines inerten Verhaltens als Lösungsmittel und nicht als Reaktionspartner verwendet. Unseres Wissens konnte bisher bei Raumtemperatur keine Reaktion mit Amidinen oder Aminen unter Chlorwasserstoffabspaltung beobachtet werden. Wir haben jetzt gefunden, daß solche Umsetzungen in Gegenwart von Schwefeltrioxid als HCl-Fänger leicht möglich sind. Läßt man Fluorsulfonamid (1a) oder Trifluormethansulfonamid (1b) „in CH_2Cl_2 mit SO_3 “ reagieren, so entsteht das entsprechende 1,3,5-Tris(sulfonyl)-1,3,5-triazacyclohexan (2) und Chlorsulfonsäure.



Die Produkte (2a) und (2b) sind kristalline weiße Festkörper, $\text{Fp} = 217$ bzw. 211°C . Die Sechsringstruktur der Moleküle kommt in den spektroskopischen Daten zum Ausdruck. Im Massenspektrum von (2a) erscheint das Molekülion bei $m/e = 333$ (3%) neben 222 (FSO_2NCH_2)₂ 20%, 111 FSO_2NCH_2 20%, 113 $\text{FSO}_2\text{NHCH}_3$ 100%. ^{19}F -NMR: $\delta = -54.8$, Quintett; ^1H -NMR: $\delta = 5.5$, Quartett, $J_{\text{HF}} = 1.5$ Hz. Das Massenspektrum von (2b) zeigt bei $m/e = 483$ ebenfalls ein Trimer mit der relativen Intensität 2%. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird lediglich ein Signal beobachtet, $\delta = 77.6$ rel. CFCl_3 ext.^[1]

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, M. Aramaki [⁺], cand. chem. L. Schönfelder
 Anorganisch-chemisches Institut I der Universität
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[⁺] Ständige Adresse: Central Glass Co., Ltd., Tokio (Japan).

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

Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 0.1 mol (1) in 0.25 mol Methylenchlorid werden 0.3 mol SO_3 getropft, wobei sich in schwach exothermer Reaktion ein weißer Niederschlag bildet. Nach 24 h Rühren werden überschüssiges CH_2Cl_2 und SO_3 abgezogen, und der Feststoff wird durch Filtration isoliert. Zur Reinigung läßt sich (2a) aus einer Mischung von CH_3CN und CCl_4 , (2b) aus CH_3CN umkristallisieren; Ausbeute: 75 bzw. 42%.

Eingegangen am 6. März 1978 [Z 948]

- [1] Vgl. H. W. Roesky, M. Diehl, H. Fuess, J. W. Bats, Angew. Chem. 90, 73 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 58 (1978); H. W. Roesky, M. Aramaki, ibid. 90, 127 (1978) bzw. 17, 129 (1978).

Ternäre Rheniumsulfide mit $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Clustern

Von Manfred Spangenberg und Welf Bronger^[*]

Versuche zur Synthese ternärer Sulfide der allgemeinen Zusammensetzung $\text{A}_x\text{M}_y\text{S}_z$ mit A = Alkalimetall und M = Übergangsmetall gelangen uns mit den M-Elementen:

Mn Fe Co Ni Cu
 Pd Ag
 Pt

Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen ergaben in allen Fällen Kollektivstrukturen, in denen die in Ketten oder Schichten angeordneten Übergangsmetallatome durch ihre Schwefelumgebungen von den Alkalimetallatomen separiert sind^[1]. Experimente zur Darstellung analoger Verbindungen mit den übrigen Platinmetallen und mit Gold schlugen fehl. Erfolg hatten wir jedoch bei der Synthese entsprechender Rheniumverbindungen.

Bei 800°C reagieren Alkalimetallcarbonate mit elementarem Rhenium in einer H_2S -Atmosphäre. Nach ca. 20 h erhält man gut ausgebildete, metallisch glänzende, blauschwarze (im Durchlicht rot erscheinende) Kristalle der Verbindungen $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$, $\text{K}_2\text{Re}_3\text{S}_6$ und $\text{Na}_2\text{Re}_3\text{S}_6$.

Die Strukturaufklärung an Einkristallen der Caesium- und der Kaliumverbindung zeigte, daß hier die Übergangsmetallatome nicht, wie bisher beobachtet, in Schichten oder Ketten über die koordinierten Schwefelatome ein- oder zweidimensional verknüpft sind, sondern daß $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Cluster als Baueinheiten auftreten. Dabei bilden die sechs Rheniumatome jeweils ein nahezu reguläres Oktaeder mit Re—Re-Abständen von 2.61(1) Å. Die acht Schwefelatome sind über den Oktaederflächen angeordnet. Weitere S-Atome oder S_2 -Gruppen verknüpfen die $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Einheiten über die Re-Atome. Die Alkalimetallatome sind in die Lücken dieser Gerüststrukturen eingelagert.

Tabelle 1. Abmessungen der monoklinen Elementarzellen ternärer Rheniumsulfide. Die Gitterkonstanten a, b, c bzw. β sind in Å-Einheiten bzw. Grad angegeben (Standardabweichung 0.01 Å bzw. 0.1°).

	a	b	c	β	Raumgruppe
$\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$	13.72	17.68	10.13	100.8	$\text{P2}_1/\text{n}$
$\text{K}_2\text{Re}_3\text{S}_6$	16.53	9.69	11.85	91.07	$\text{C2}/\text{c}$
$\text{Na}_2\text{Re}_3\text{S}_6$	16.10	9.52	11.61	91.03	$\text{C2}/\text{c}$

[*] Prof. Dr. W. Bronger, Dipl.-Chem. M. Spangenberg
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
 Templergraben 55, D-5100 Aachen

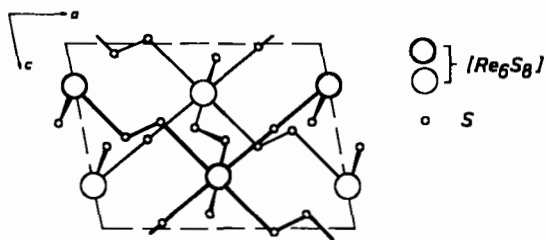


Abb. 1. $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$: Struktur des Gerüsts $\{[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_{2/2}(\text{S}_2)_{3/2}\}^{4-}$. Die Schwerpunkte der durch dicke Kreise symbolisierten $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Cluster sind jeweils um $b/2$ gegen die durch dünne Kreise repräsentierten verschoben.

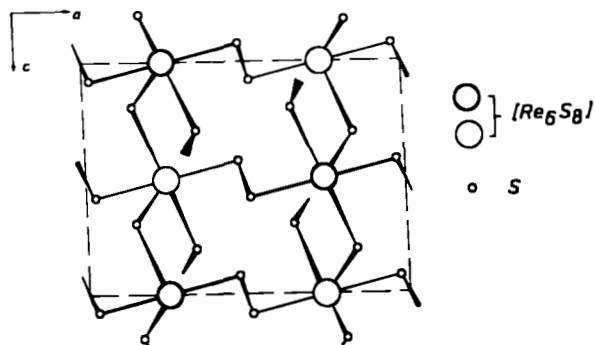
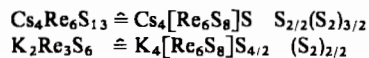


Abb. 2. $\text{K}_2\text{Re}_3\text{S}_6$: Struktur des Gerüsts $\{[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_{4/2}(\text{S}_2)_{2/2}\}^{4-}$. Die Schwerpunkte der durch dicke Kreise symbolisierten $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Cluster sind jeweils um $b/2$ gegen die durch dünne Kreise repräsentierten verschoben.

Die Abbildungen 1 und 2 sollen schematisch die Verknüpfungen der $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Cluster bei zwei verschiedenen Strukturtypen wiedergeben. Für die unterschiedlichen Stöchiometrien ergeben sich somit folgende Formeln:



Nach den bisher vorliegenden Befunden ist $\text{Na}_2\text{Re}_3\text{S}_6$ der entsprechenden Kaliumverbindung isotyp (vgl. auch Tabelle 1). Wir konnten auch eine Rubidiumverbindung synthetisieren, deren Untersuchung noch aussteht.

Clusterverbindungen mit M_6 -Einheiten sind in der Chemie des Rheniums bisher unbekannt. Allgemein wurden $[\text{M}_6\text{X}_8]$ -Baugruppen vor allem mit $\text{M} = \text{Mo}$ oder W und $\text{X} = \text{Halogen}$ beobachtet. In den sogenannten Chevrel-Phasen, denen aufgrund ihrer supraleitenden Eigenschaften Interesse zukommt, fand man als charakteristische Baueinheiten $[\text{Mo}_6\text{S}_8]$ -Cluster^[2].

Eingegangen am 8. März 1978 [Z 950]

[1] W. Bronger in F. Lévy: Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures, Vol. 2. Reidel, Dordrecht 1976, S. 93.

[2] R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, J. Solid State Chem. 3, 515 (1971).

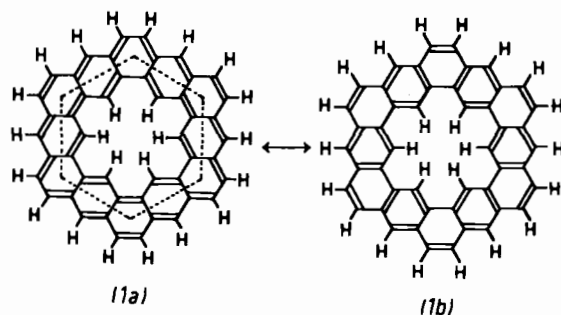
Benzoides versus annulenoide Aromatizität: Synthese und Eigenschaften des Kekulens^[1]

Von François Diederich und Heinz A. Staab^[*]

1965 wurde über erste Versuche zur Synthese des Kohlenwasserstoffs (1) berichtet^[2], der mit seinem planaren cycli-

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dipl.-Chem. F. Diederich
Abteilung Organische Chemie,
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

schen Konjugationssystem und seiner D_{6h} -Symmetrie als eine Art „Super-Benzol“ erscheint und den wir daher im Jubiläumsjahr der Kekulé'schen Benzolformel „Kekulen“ genannt haben^[2, 3]. (1) interessierte für experimentelle Untersuchungen zur Abgrenzung von annulenoide und benzoider Aromatizität: denn diese Verbindung kann einerseits als eine Kombination zweier durch radiale Einfachbindungen verknüpfter $[4n+2]$ Annulene – innen $[18]$ Annulen, außen $[30]$ Annulen – formuliert werden (1a), andererseits aber als normales benzoides System mit einem geschlossenen Ring angular anellierter Benzolringe (1b). Da (1), in dieser Hinsicht Repräsentant einer bisher nicht bekannten Verbindungsklasse, bei vollständiger cyclischer Sechsring-Anellierung im Inneren einen Hohlraum mit Wasserstoffatomen hat, sollte sich durch Protonenresonanz entscheiden lassen, ob eine annulenoartige Diatropie im makrocyclischen System sich gegenüber der Ringstrom-Induktion innerhalb der benzoiden Untereinheiten durchzusetzen vermag.



Vögtle und Staab^[4] haben zwar am Ende eines schwierigen Syntheseweges die Bildung von (1) aufgrund von Massenspektren wahrscheinlich machen können, der hohe Aufwand dieser Synthese führte jedoch zum Abbruch der Versuche. Auch die Bemühungen von Jenny et al.^[5] um die Synthese des von ihnen als „[12]Coronaphen“ bezeichneten (1) waren offenbar nicht erfolgreich. Neue Methoden zur C–C-Verknüpfung in makrocyclischen Systemen, besonders durch Schwefel-Extrusion aus Dithia[3.3]phanen, veranlaßten uns jetzt, die Synthese von (1) erneut zu versuchen.

Die ersten Schritte folgten mit geringen Abänderungen der früher beschriebenen Darstellung des 5,6,8,9-Tetrahydridibenz[*a*,*j*]anthracens^[4], dessen Brommethylierung nach der bei 9,10-Dihydrophenanthren bewährten Methode^[6] das 3,11-Bis(brommethyl)-Derivat (2)^[7] in 50 % Ausbeute ergab. Nach Umwandlung von (2) in das 3,11-Bis(mercaptomethyl)-Derivat (3)^[7] [Thioharnstoff-Methode, 75 % Ausb.; $\text{Fp} = 243^\circ\text{C}$ (korr.)] wurden (2) und (3) zu 6,7,9,10,23,24,26,27-Octahydro-2,19-dithia[3.3](3,11)dibenz[*a*,*j*]anthracenophan^[8] (4) cyclisiert [Verdünnungsapparatur nach Vögtle, simultanes Eintropfen von auf 50°C geheizten Lösungen von je 5.3 mmol (2) und (3) in 3500 ml Benzol innerhalb 72 h zu einer siedenden

