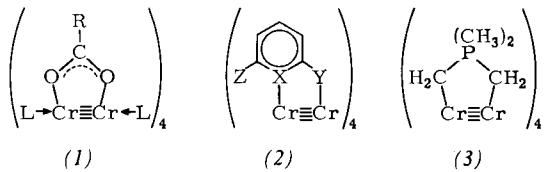


kannt<sup>[1]</sup>. 1970 wurde gezeigt<sup>[2]</sup>, daß in ihr der Cr—Cr-Abstand 2.3855(5) Å beträgt. Seitdem ist gefunden worden<sup>[3]</sup>, daß die Cr—Cr-Abstände in 14 Verbindungen vom Typ (1) zwischen 2.214(1) und 2.541(1) Å liegen; diese Variabilität ist mit den Resultaten einer SCF-HF-CI-Berechnung<sup>[4]</sup> in Einklang. Man weiß jedoch auch, daß mehrere vierfach gebundene Cr<sub>2</sub><sup>+</sup>-Spezies Bindungslängen etwas unterhalb 2.00 Å haben, nämlich [Cr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]<sup>4-</sup> 1.980(5) Å<sup>[5a]</sup>, das sehr ähnliche [Cr<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 1.975(5) Å<sup>[5b]</sup> und Cr<sub>2</sub>(allyl)<sub>4</sub> ca. 1.97 Å<sup>[5c]</sup>.



Noch komplizierter wurde das Bild, seit in den beiden letzten Jahren gefunden worden ist, daß Spezies vom Typ (2) (X, Y, Z können C, N, O oder S sein) CrCr-Bindungslängen zwischen 1.830(4) und 1.889(1) Å haben; die kürzeste dieser Bindungen ist die kürzeste bekannte Metall-Metall-Bindung überhaupt<sup>[6]</sup>. Bis jetzt ist noch keine Erklärung für das Vorkommen solch extrem kurzer CrCr-Bindungen in Verbindungen vom Typ (2) vorgeschlagen worden, doch legte das Vorhandensein eines aromatischen Rings als gemeinsames Merkmal nahe, daß diese Ligandeneigenschaft ausschlaggebend sein könnte.

Wir fanden jetzt, daß „superkurze“ (<1.90 Å) CrCr-Bindungen auch in Verbindungen ohne aromatischen Ring vorkommen können. Von Cr<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (3), dessen Synthese schon 1974 beschrieben wurde<sup>[7]</sup>, fehlten bisher jegliche Informationen über die Struktur. Unsere Röntgen-Strukturanalyse<sup>[8]</sup> ergab das wohlbekannte Schaufelradgerüst aus vier zweizähnigen Liganden, die eine gemeinsame Metall-Metall-Achse überbrücken und dabei fünfgliedrige Ringe bilden (Abb. 1); qualitativ ist die Struktur also nicht überraschend, obwohl es auch andere Möglichkeiten gegeben hätte<sup>[9]</sup>. Das Überraschende und Besondere an (3) ist die Bindungslänge der CrCr-Vierfachbindung: 1.895(3) Å. Diese geringe Distanz der Chromatome tritt trotz des fehlenden aromatischen Charakters der Liganden auf. Die Dimensionen des Moleküls sind sonst nicht ungewöhnlich; die Mittelwerte für die wichtigsten Bindungslängen und -winkel betragen: Cr—C 2.22(1), P—C 1.80(3) Å; Cr—Cr—C 103.3(4), C—Cr—C 87.0(6)°.

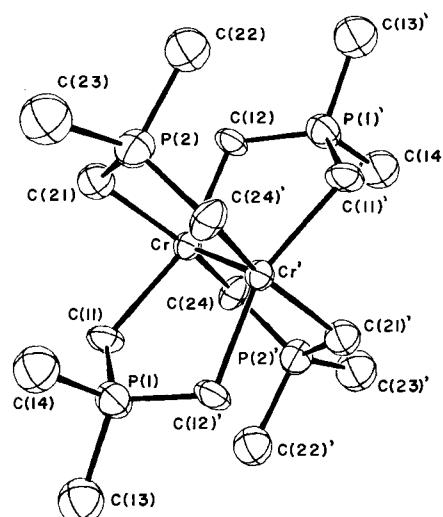


Abb. 1. Molekülstruktur der Dichromverbindung (3); Schwingungsellipsoide oder -kugeln mit 50 % Wahrscheinlichkeit [8].

Der Befund, daß Verbindung (3) eine superkurze CrCr-Bindung enthält, ist aus mehreren Gründen zu begründen: (3)

ist eine Molekülverbindung, deren Flüchtigkeit für die Messung des Photoelektronenspektrums in der Gasphase und in der festen Phase sowie für die Aufnahme des gewöhnlichen Elektronenabsorptionsspektrums ausreicht. Das Molekül ist einfach genug, um eine detaillierte Behandlung seiner Elektronenstruktur und seiner Bindungsverhältnisse nach der SCF-HF-CI- sowie der SCF-Xα-SW-Methode zu ermöglichen. Im Hinblick auf die Schwierigkeiten bei der Anwendung dieser beiden Berechnungsmethoden auf Systeme vom Typ (1) und bei der Auswertung der Ergebnisse<sup>[4, 10]</sup> bietet (3) nun eine günstige Gelegenheit, unser Verständnis der theoretischen Aspekte von Metall-Metall-Mehrfachbindungen zu vertiefen.

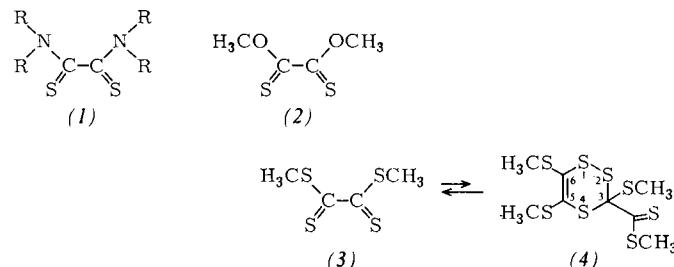
Eingegangen am 25. September 1978 [Z 111]

- [1] E. Peligot, C. R. Acad. Sci. 19, 609 (1844).
- [2] F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, J. R. Pipal, D. A. Ucko, J. Am. Chem. Soc. 92, 2926 (1970); Acta Crystallogr. B 27, 1664 (1971).
- [3] F. A. Cotton, M. W. Extine, G. W. Rice, Inorg. Chem. 17, 176 (1978); F. A. Cotton, G. W. Rice, ibid. 17, 2004 (1978).
- [4] M. Bénard, A. Veillard, Nouv. J. Chim. 1, 97 (1977).
- [5] a) J. Krausse, G. Marx, G. Schödl, J. Organomet. Chem. 21, 159 (1970); b) J. Krausse, G. Schödl, ibid. 27, 59 (1971); c) G. Albrecht, D. Stock, Z. Chem. 7, 321 (1967); T. Aoki et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 545 (1969).
- [6] F. A. Cotton, S. A. Koch, M. Millar, Inorg. Chem. 17, 2087 (1978); F. A. Cotton, S. A. Koch, ibid. 17, 2021 (1978); F. A. Cotton, P. E. Fanwick, R. H. Niswander, J. C. Sekutowski, J. Am. Chem. Soc. 100, 4725 (1978).
- [7] E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennenga, G. Oehme, G. Engelhardt, Z. Chem. 14, 160 (1974).
- [8] Verbindung (3) kristallisiert in der Raumgruppe Pccn mit  $a = 13.036(5)$ ,  $b = 13.037(5)$ ,  $c = 13.096(5)$  Å;  $Z = 4$ . Die Moleküle haben kristallographische Inversionszentren. Die Struktur wurde mit 766 Reflexen [ $1 > 3\sigma(I)$ ] bis  $R_1 = 0.064$  und  $R_2 = 0.089$  verfeinert.
- [9] F. A. Cotton, Chem. Soc. Rev. 4, 27 (1975).
- [10] F. A. Cotton, G. G. Stanley, Inorg. Chem. 16, 2668 (1977).

## Thioxoalsäureester als Dithiabutadiene

Von Klaus Hartke, Thomas Kissel, Josef Quante und Günter Henssen<sup>[\*]</sup>

Thiocarbonylverbindungen können bei Cycloadditionen als  $2\pi$ -Komponenten reagieren<sup>[11]</sup>; Beispiele für 1,2-Dithiocarbonylverbindungen als  $4\pi$ -Komponenten sind unseres Wissens noch nicht beschrieben worden<sup>[2]</sup>. Wir fanden jetzt, daß der Dithionoxalsäureester (2)<sup>[3]</sup> und der Tetrathioxalsäureester (3)<sup>[4]</sup> aufgrund ihres sehr reaktiven Dithiabutadien-Systems eine Fülle von Cycloadditionen eingehen, wobei die Verbindungen je nach Reaktionspartner als  $2\pi$ - oder als  $4\pi$ -Komponenten fungieren.



Der Tetrathioxalsäureester (3) zeigt in der Reihe (1) → (3) die geringste Resonanzstabilisierung und damit die höchste Reaktivität. So ist (3) in kristalliner Form zwar monomer,

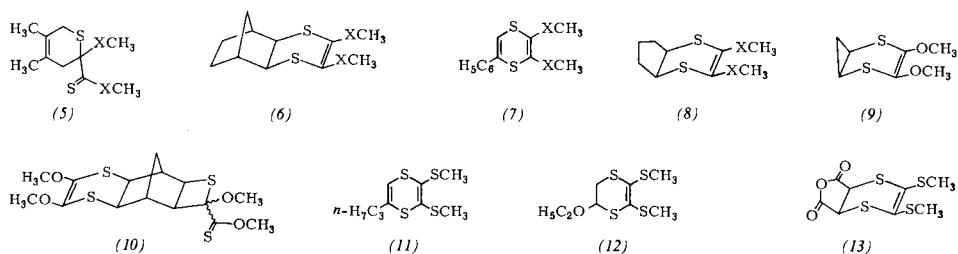
[\*] Prof. Dr. K. Hartke, Dr. Th. Kissel, Dipl.-Chem. J. Quante, Dipl.-Chem. G. Henssen  
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität  
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

doch liegt in unpolaren Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff und Tetrahydrofuran bereits bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht mit bis zu etwa 20 % des [4+2]-Dimers (4) vor [(4),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.10$  (C-3-SCH<sub>3</sub>), 2.42 und 2.49 (C-5, C-6-SCH<sub>3</sub>), 2.68 (C(S)SCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 16.0$ , 17.8, 20.2, 21.6 (SCH<sub>3</sub>), 88.4 (C-3), 132.8 und 133.6 (C-5, C-6), 231.2 (C=S)]. Auch andere Cycloadditionsprodukte

Eingegangen am 27. September 1978 [Z 104]

- [1] a) J. Sauer, Angew. Chem. 78, 233 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 211 (1966); b) J. Hamer, J. A. Turner in J. Hamer: 1,4-Cycloaddition Reactions. Academic Press, New York 1967, S. 205ff.; c) H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktion. Thieme, Stuttgart 1972; d) E. Block: Reactions of Organosulfur Compounds. Academic Press, New York 1978, S. 278ff.
- [2] Als Ausnahme kann die von G. N. Schrauzer und H. N. Rabinowitz, J. Am. Chem. Soc. 90, 4297 (1968), beschriebene Reaktion von Bis(diphe-

Tabelle 1. Experimentelle Daten für die Bildung der Cycloadditionsprodukte (5)–(13). Wegen partieller Zersetzung konnten die flüssigen Produkte (gelbe Öle) in der Regel nicht destillativ, sondern nur chromatographisch gereinigt werden. Von allen Verbindungen liegen korrekte Analysenwerte und passende IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren vor.



(a), X = O; (b), X = S

| Produkte | Ausgangsstoffe             | Reaktionsbedingungen                             | Fp [°C] | Ausb. [%] |
|----------|----------------------------|--------------------------------------------------|---------|-----------|
| (5a)     | (2) + 2,3-Dimethylbutadien | in Ether, Rückfluß, 24 h                         | Öl      | 100       |
| (5b)     | (3) + 2,3-Dimethylbutadien | in $\text{CCl}_4$ , 20°C, 3 h                    | 56      | 100       |
| (6a)     | (2) + Norbornen            | in Ether, Rückfluß, 6 h                          | 33      | 77        |
| (6b)     | (3) + Norbornen            | in $\text{CCl}_4$ , 20°C, 1 h                    | 56      | 80        |
| (7a)     | (2) + Phenylacetylen       | ohne Solvens, mit $\text{AlCl}_3$                | 138     | 4         |
| (7b)     | (3) + Phenylacetylen       | in $\text{CCl}_4$ , Rückfluß, 40 h               | Öl      | ca. 80    |
| (8a)     | (2) + Cyclopenten          | in Cyclopenten, Rückfluß, 3 d                    | Öl      | 67        |
| (8b)     | (3) + Cyclopenten          | in Cyclopenten, 20°C, 72 h                       | Öl      | 80        |
| (9)      | (2) + Cyclopropen          | in $\text{CCl}_4$ , 0°C, gasförmiges Cyclopropen | 52      | 75        |
| (10)     | (2) + Quadricyclan         | in Ether, 20°C, 35 h                             | 132     | 87        |
| (11)     | (3) + 1-Pentin             | in 1-Pentin/ $\text{CCl}_4$ , Rückfluß, 6 d      | Öl      | ca. 50    |
| (12)     | (3) + Ethylvinyl-ether     | in Ethylvinyl-ether, 30 min                      | Öl      | 90        |
| (13)     | (3) + Maleinsäureanhydrid  | in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20°C, 2 d          | 102     | 90        |

te entstehen mit (3) unter milderden Bedingungen als mit (2). Als Beispiele für [4+2]-Cycloaddukte von (2) und (3) wurden die Verbindungen (5)–(13) gewählt; die experimentellen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

nylethylenthiolato)nickel mit Norbornadien angesehen werden, die beim Erhitzen zu einem Cycloaddukt des frei nicht bekannten Dithiobenzils an Norbornadien führt.

[3] K. Hartke, H. Hoppe, Chem. Ber. 107, 3121 (1974).

[4] Th. Kissel, R. Matusch, K. Hartke, Z. Chem. 16, 318 (1976).

## NEUE BÜCHER

**Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie.** Herausgegeben von E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley† und W. M. Weigert†. Bd. 13: Hormone bis Keramik. Verlag Chemie, Weinheim–New York 1977. 4. Aufl., XV, 735 S., geb. DM 380.00. – Bd. 14: Keramische Farben bis Kork. Verlag Chemie, Weinheim–New York 1977. 4. Aufl., XV, 717 S., geb. DM 380.00.

Mit den Bänden 13 und 14 des Ullmann wird die Reihe der alphabetischen Bände der Neuauflage fortgesetzt<sup>[\*]</sup>.

Von den zahlreichen Stichwörtern des Bandes 13 fallen wegen ihres Umfangs vor allem die folgenden ins Auge: Hormone (71 S.), Insektizide (65 S.), Ionenaustauscher (68 S.), Kautschuk (129 S.). Das letzgenannte ist ein besonders eindrucksvolles Beispiel für die umfassende und gründliche Darstellung im Ullmann. Das Stichwort ist in fünf Abschnitte mit folgenden Überschriften gegliedert: Einleitung und Naturkautschuk, synthetischer Kautschuk, Kautschuk-Chemikalien und -Zusatz-

stoffe, Verarbeitung und Regenerierung, Prüfung. Jedem dieser Abschnitte ist, wie auch sonst jedem Stichwort, ein übersichtliches Inhaltsverzeichnis vorangestellt, aus dem z. B. zu entnehmen ist, daß neben vielen technischen Sachverhalten auch rein chemische Informationen mitgeteilt werden, so beim Naturkautschuk die chemische Zusammensetzung des Latex.

Von den in Band 13 behandelten organischen Zwischenprodukten seien erwähnt: Hydrochinon (4 S.), aliphatische Hydroxy- und Ketocarbonsäuren (9 S.), aromatische Hydroxycarbonsäuren (6 S.), Imidazol (3 S.), Isocyanate (12 S.), Isopren (10 S.). Aus der anorganischen Chemie seien genannt: Hydrazin (13 S.), Hydride (25 S.), die Elemente Indium (10 S.), Jod (8 S.) und Kalium (66 S.) einschließlich ihrer Verbindungen, elektrische Isolierstoffe (19 S.), Kalk (12 S.), Keramik (25 S.). Die Farbstoffe sind mit den Stichwörtern Indigo und indigoide Farbstoffe (5 S.), Indikatorfarbstoffe (14 S.) und kationische Farbstoffe (10 S.) vertreten, die Pharmazeutika mit Hustenmitteln (12 S.), Interferone (4 S.) und dem schon erwähnten Stichwort Hormone. Besonders sei noch auf einige nicht stofflich

[\*] Vgl. Angew. Chem. 90, 229 (1978).