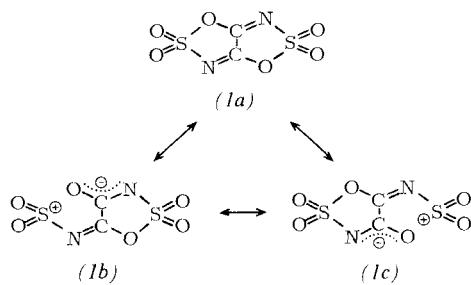


- [2] F. Michael, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63, 347 (1930).  
 [3] Vgl. z. B. W. Roth, W. Pigman, Methods Carbohydr. Chem. 2, 405 (1963).  
 [4] Die 2,3-Anhydro-Derivate (1), (4) und (5) dürften die  $\text{SO}_3(\text{D})$ -Sofakonformation bevorzugen und sind daher so gezeichnet; vgl. J. Thiem, J. Schwentner, E. Schüttelpelz, J. Kopf, Chem. Ber., im Druck.  
 [5] H. Paulsen, V. Sinnwell, Chem. Ber. 111, 879 (1978).  
 [6] A. Fürst, P. A. Plattner, 12th Int. Congr. Pure Appl. Chem., New York 1951, Abstr. Papers, S. 409.  
 [7] M. Sharma, R. K. Brown, Can. J. Chem. 44, 2825 (1966).  
 [8] J. Thiem, J. Schwentner, Chem. Ber., im Druck.  
 [9] F. Kaiser, E. Haack, H. Spangler, Naturwissenschaften 46, 447 (1959).

## Formale „criss-cross“-Cycloaddition von Schwefeltrioxid an Dicyan<sup>\*\*</sup>

Von *Herbert W. Roesky, Nurul Amin, Graalf Remmers, Alfred Gieren, Uwe Riemann und Bernhard Dederer*<sup>†</sup>

Dicyan setzt sich mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1:2 zu einer Verbindung um, die als (Bis-)Addukt einer Lewis-Säure und einer Lewis-Base formuliert wurde<sup>[11]</sup>. Ihre extreme Hydrolyseempfindlichkeit ist jedoch mit den Eigenschaften der bekannten  $\text{SO}_3$ -Addukte von Lewis-Basen unvereinbar<sup>[21]</sup>. Wie die Röntgen-Strukturanalyse jetzt ergab, handelt es sich bei dieser Verbindung um 1,2,3-Oxathiazolo[4,5-*d*][1,2,3]oxathiazol-2,2,5,5-tetraoxid (1), das Produkt einer formalen „criss-cross“-Cycloaddition (1,3; 2,4-Cycloaddition)<sup>[31]</sup>. Der Reaktionsmechanismus ist allerdings noch ungeklärt. Weder von  $\text{SO}_3$  noch von  $(\text{CN})_2$  kennt man bisher „criss-cross“-Cycloadditionen. Bei der Bildung von (1) wird die  $\text{SO}_3$ -Komponente regiospezifisch eingebaut. Auch bei einem Überschuß an Dicyan ließ sich kein Monoaddukt isolieren.



(1) kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $\text{A}2/\text{a}$ , mit  $a = 11.928(3)$ ,  $b = 6.818(2)$ ,  $c = 7.824(2)$  Å,  $\gamma = 96.37(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.228 \text{ g cm}^{-3}$ . Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens AED) wurden mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung 1968 unabhängige Reflexe vermessen ( $\theta_{\text{max}} = 40^\circ$ ,  $\theta/2\theta$ -Abtastung, 5-Wert-Messung) und davon 219 als unbeobachtet ( $\text{I} \leq 2\sigma_{\text{I}}$ ) eingestuft. Patterson- sowie Fourier-Synthesen und Verfeinerung (vollständige Matrix) führten zum R-Wert 0.049. Das

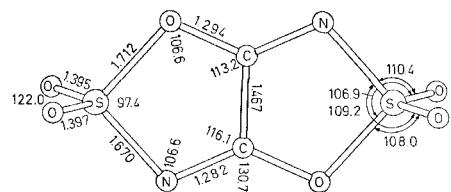


Abb. 1. Molekülstruktur von 1,2,3-Oxathiazolo[4,5-*d*][1,2,3]oxathiazol-2,2,5,5-tetraoxid (1) im Kristall. Standardabweichungen für Bindungslängen 0.002–0.003 Å und für Bindungswinkel 0.1–0.2°.

[†] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. N. Amin, Dr. G. Remmers  
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Dr. habil. A. Gieren, U. Riemann, Dr. B. Dederer  
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abt. Strukturforschung I  
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried

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

Molekül ist zentrosymmetrisch (Abb. 1) und weicht im Kristall nur unwesentlich (vor allem bezüglich der exocyclischen Sauerstoffatome) von einer höheren 2/m-Symmetrie ab. Sein bicyclisches Gerüst ist eben.

Die Verbindung (1) weist ungewöhnliche Bindungslängen auf: Die S—O-Bindung im Ring ist mit 1.71 Å extrem lang, während die exocyclischen S=O-Bindungen auf 1.39 Å verkürzt sind. Dieser Befund legt eine Beschreibung durch bond-no bond-Resonanz  $[(1a) \leftrightarrow (1b), (1c)]$  nahe, wobei die Grenzformeln (1b) und (1c) auch die kurze C—O-Bindung (1.29 Å) verständlich erscheinen lassen.

### Arbeitsvorschrift

0.1 mol Dicyan werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei Eiskühlung in 0.15 mol flüssiges Schwefeltrioxid eingeleitet. Sobald die Flüssigkeit gallertartig erstarrt ist, wird das überschüssige  $\text{SO}_3$  abgezogen. Durch Sublimation im Vakuum erhält man farblose Kristalle von (1); Ausbeute 80 %. IR:  $\nu(\text{CN})$  und/oder  $\nu(\text{CO})$  1690, 1670 cm<sup>-1</sup>. MS (70 eV):  $m/e = 106$  (100%)  $M_r/2$ , 80  $\text{SO}_3$ , 64  $\text{SO}_2$ , 48 SO, 42 NCO.

Eingegangen am 21. Dezember 1978,  
ergänzt am 4. Januar 1979 [Z 159]

- [1] H. A. Lehmann, L. Riesel, K. Hoehne, E. Maier, Z. Anorg. Allg. Chem. 310, 298 (1961).  
 [2] A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky, N. Amin, O. Petersen, Z. Anorg. Allg. Chem. 440, 119 (1978).  
 [3] K. Burger, W. Thiem, R. Rau, H. Schickaneder, A. Gieren, Chem. Ber. 108, 1460 (1975); vgl. auch T. Wagner-Jauregg, Synthesis 1976, 349.

## Molekülstruktur von $\text{Phe}^2\text{-TRH}$ , einem Analogon des Thyreotropin-freisetzen Hormons

Von *John J. Stezowski, Claus Bürenich und Wolfgang Voelter*<sup>†</sup>

Röntgen-Strukturanalysen des Thyreotropin-freisetzen Hormons (Thyreotropin-„Releasing“-Hormon, TRH) und analoger Verbindungen waren bisher aus Mangel an brauchbaren Kristallen nicht möglich. Wir fanden jetzt, daß  $\text{Phe}^2\text{-TRH}$  Kristalle bildet.  $\text{Phe}^2\text{-TRH}$  ist ein Analogon mit relativ hoher biologischer Aktivität<sup>[11]</sup> und antidepressiver Wirkung<sup>[21]</sup>.

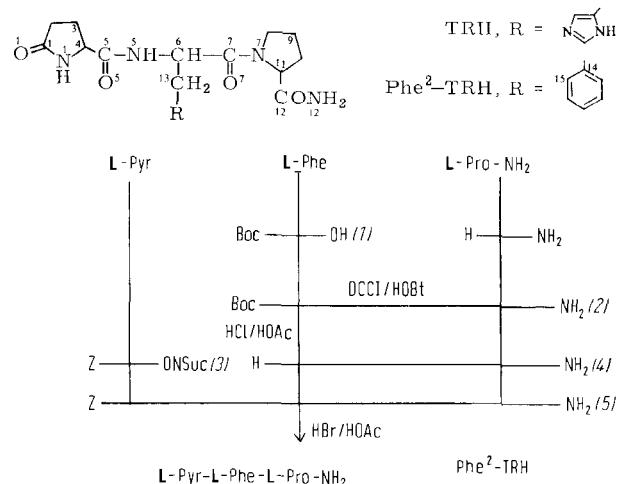


Abb. 1. Schema für die Synthese von  $\text{Phe}^2\text{-TRH}$ . Pyr = pGlu = Pyroglutamyl.

[†] Dr. J. J. Stezowski  
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80  
Prof. Dr. W. Voelter, Dipl.-Chem. C. Bürenich  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen