

trennen lässt) [14]. Probleme der Peaküberlappung können durch Anwendung anderer N,N -Dialkylaminosäuren und/oder Änderung der chromatographischen Bedingungen gelöst werden.

Eingegangen am 25. März 1981,
in veränderter Fassung am 20. Januar 1982 [Z 21]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 425-433

- [1] P. E. Hare, E. Gil-Av, *Science* 204 (1979) 1226.
 - [2] E. Gil-Av, A. Tishbee, P. E. Hare, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5115.
 - [3] O. Yamauchi, T. Takaba, T. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 106.
 - [14] S. Weinstein, M. H. Engel, P. E. Hare, *Anal. Biochem.*, im Druck.

**Eine verzweigte Kette
aus sieben neutralen Iodmolekülen
in kristallinem Bis(dithizon)hepta(diiod)****

Von Frank H. Herbstein und Willi Schwotzer
Professor David Ginsburg zum 60. Geburtstag gewidmet*

Oligomere Ketten aus Iod und Iodid-Einheiten (speziell I^- ; I_2 , I_3^-) sind bei Polyiodid-Ionen^[1] nicht ungewöhnlich – die längste Kette dürfte das S-förmige Ion I_{16}^{4-} ($I_3^- \cdot I_2 \cdot I_3^- \cdot I_3^- \cdot I_2 \cdot I_3^-$) im kristallinen (Theobromin)₂· H_2I_8 ^[2a] sein –, doch kennt man nur ein oligomeres Polyiod-Kation (I_{15}^{3+} in $I_5^+ SbF_6^{-}$ ^[2b]) und nur eine Verbindung mit einer Kette neutraler Iod-Moleküle (Bis(triphenylphosphansulfid-diiod)diiod^[2c]; die $(I_2)_3$ -Kette ist mit den Enden an die Schwefelatome gebunden).

Wir fanden nun, daß nach Erhitzen von Dithizon und Iod (1:4) in CHCl_3 unter Rückfluß beim Abkühlen schwarze Nadeln der Zusammensetzung $(\text{Dithizon})_2(\text{I}_2)$, 1 auskristallisieren. Beim Molverhältnis 1:1 entsteht Dithizon · I_2 .^[3]

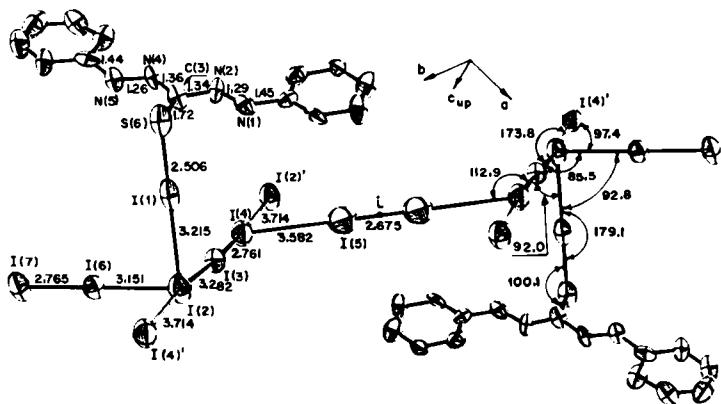
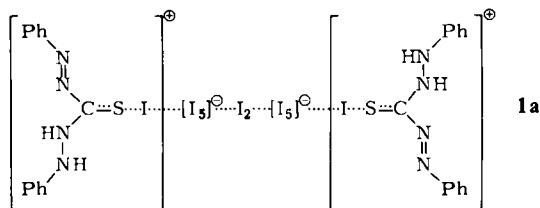


Fig. 1. Struktur von **1** im Kristall. Standardabweichungen < 0.005 Å (I–I), < 0.04 Å (C–N, C–C), ≈ 0.1° (¶ III). – **1** kristallisiert triklin, P $\bar{1}$, $a = 13.212(8)$, $b = 10.137(7)$, $c = 9.746(6)$ Å, $\alpha = 101.8(1)$, $\beta = 87.1(1)$, $\gamma = 109.4(1)$ °, $Z = 1$; Mo $K\alpha$ -Strahlung, Lösung mit Patterson-Methoden und direkten Methoden (MULTAN 77), Verfeinerung bis $R = 8.6\%$ mit 2916 Reflexen im letzten Verfeinerungscyclus. [I2]°, I(4)° und die entsprechenden Atome in der anderen Molekülhälfte gehören zu Nachbarmolekülen.

[*] Prof. Dr. F. H. Herbstein, Dr. W. Schwotzer
Department of Chemistry,
Technion-Israel Institute of Technology, Haifa

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung (W. S.) unterstützt. - Vgl. F. H. Herbstein, M. Kapon, G. M. Reisner, Proc. R. Soc. London A 376 (1981) 301; F. H. Herbstein, M. Kapon, W. Schmoller, Helv. Chim. Acta, im Druck; F. H. Herbstein, M. Kaftory, M. Kapon, W. Saenger, Z. Kristallogr. 154 (1981) 11; [2a].

Die zentrosymmetrischen Moleküle 1 (Fig. 1) enthalten eine nicht-planare (I_2)₅-Kette, deren beide Enden an den Schwefelatomen verankert sind. Die Iodkette ist durch Aufnahme der beiden restlichen Iodmoleküle an $I(2)$ und $I(2')$ verzweigt. Aus Bindungslängen und -winkeln wird geschlossen, daß **1a** wesentlich zum Resonanzhybrid bei-trägt.



Die Dimensionen der I₅⁻-Einheiten stimmen mit denen der V-förmigen Pentaiodid-Ionen in Bis(kaliumvalinomycin)pentaiodid-triiodid^[4a] und Tetramethylammonium-pentaiodid^[4b] überein. Die CS-Abstände in **1** (1.722(10) Å) sind etwa ebenso groß wie in der Charge-Transfer-Verbindung *N*-Methylcaprothiolactam-Iod^[5a] (1.716(5) Å), die SI-Abstände in **1** (2.506(8) Å) sind kürzer als in der Vergleichsverbindung (2.688(2) Å). Trotzdem dürfen die S gebundenen Iodspezies in **1** nicht als echte Kationen angesehen werden, denn diese sollten gesondert vorliegen (vgl. ^[5b]). - Diese Beschreibung der Bindung in der Iodkette kann nur eine erste Näherung sein: Die Abstände zwischen I-Atomen benachbarter Moleküle betragen nur 3.713(3) Å.

Die Dithizon-Einheiten haben wie andere Dithizon-Derivate *anti-s-trans*-Konformation. Für Aussagen über Bindungsverhältnisse und Tautomerie in diesen Gruppen sind die Bindungslängen nicht genau genug. H-Atome am Stickstoff ließen sich nicht lokalisieren.

Eingegangen am 29. Juni 1981 [Z 22]

- [1] K.-F. Tebbe in A. L. Rheingold: *Polyhalogen Cations and Polyhalide Anions in Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Elsevier, Amsterdam 1977, S. 551 ff.
 - [2] a) F. H. Herbstein, M. Kapon, *Phil. Trans. R. Soc. London A* 291 (1979) 199; b) J. Passmore, P. Taylor, T. Whidden, P. S. White, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 968; c) W. W. Schweikert, E. A. Meyers, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 1561; J. W. Bransford, E. A. Meyers, *Cryst. Struct. Commun.* 7 (1978) 697.
 - [3] H. M. N. H. Irving, P. S. Ramakrishna, *J. Chem. Soc.* 1961, 1272; wir bestimmten die Kristallstruktur dieser Verbindung.
 - [4] a) K. Neupert-Laves, M. Dobler, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 432; b) J. Brockema, E. E. Havinga, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 596.
 - [5] a) E. L. Ahlsen, K. O. Stromme, *Acta Chem. Scand. A* 28 (1974) 175; b) O. Hassel, H. Hope, *ibid.* 15 (1961) 407; G. H. Lin, H. Hope, *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 643.

Stereo- und regioselektive Synthese von enantiomerenreinem $(+)$ - und $(-)$ -Hexahydrocannabinol durch intramolekulare Cycloaddition**

Von Lutz-F. Tietze, Günter von Kiedrowski
und Bernhard Berger*

Das nicht-natürliche Hexahydrocannabinol (HHC) 4 gehört zu den psychotropen Cannabinoiden; das (-)-

[*] Prof. Dr. L.-F. Tietze, G. von Kiedrowski, B. Berger
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Intramolekulare Cycloadditionen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: [6].