

trennen läßt<sup>[14]</sup>. 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.  
[8] 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. Herbststein\* 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<sup>[1]</sup> 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)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>I<sub>8</sub><sup>[2a]</sup> sein –, doch kennt man nur ein oligomeres Polyiod-Kation ( $I_{15}^{3+}$  in  $I_5^+ SbF_6^{2-}$ <sup>[2b]</sup>) und nur eine Verbindung mit einer Kette neutraler Iod-Moleküle (Bis(triphenylphosphansulfid-diiod)diiod<sup>[2c]</sup>; 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<sub>3</sub> unter Rückfluß beim Abkühlen schwarze Nadeln der Zusammensetzung (Dithizon)<sub>2</sub>(I<sub>2</sub>)<sub>7</sub> auskristallisieren. Beim Molverhältnis 1:1 entsteht Dithizon·I<sub>2</sub><sup>[3]</sup>.

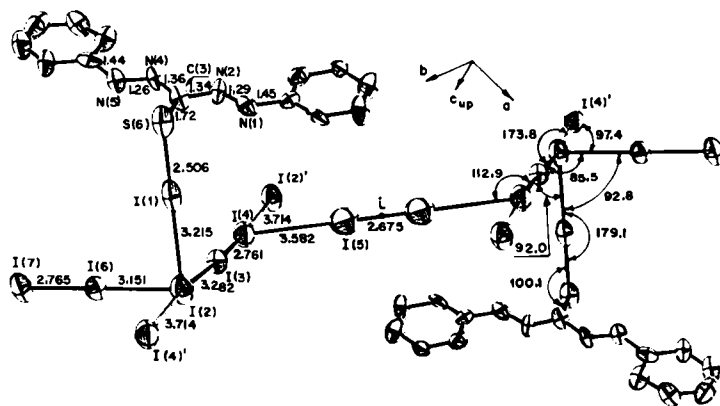
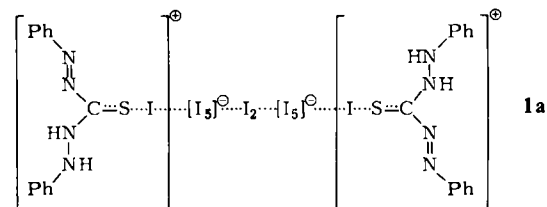


Fig. 1. Struktur von **1** im Kristall. Standardabweichungen <0.005 Å (I–I), <0.04 Å (C–N, C–C), ≈0.1° (≠III). – **1** kristallisiert triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a=13.212(8)$ ,  $b=10.137(7)$ ,  $c=9.746(6)$  Å,  $\alpha=101.8(1)$ ,  $\beta=87.1(1)$ ,  $\gamma=109.4(1)^\circ$ ,  $Z=1$ ;  $M_{ox}$ -Strahlung, Lösung mit Patterson-Methoden und direkten Methoden (MULTAN 77), Verfeinerung bis  $R=8.6\%$  mit 2916 Reflexen im letzten Verfeinerungszyklus. I(2)', I(4)' und die entsprechenden Atome in der anderen Molekülhälfte gehören zu Nachbarmolekülen.

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

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung (W. S.) unterstützt. – Vgl. F. H. Herbststein, M. Kapon, G. M. Reisner, *Proc. R. Soc. London A* 376 (1981) 301; F. H. Herbststein, M. Kapon, W. Schwotzer, *Helv. Chim. Acta*, im Druck; F. H. Herbststein, 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 beiträgt.



Die Dimensionen der  $I_5^-$ -Einheiten stimmen mit denen der V-förmigen Pentaiodid-Ionen in Bis(kaliumvalinomycin)pentaiodid-triiodid<sup>[4a]</sup> und Tetramethylammonium-pentaiodid<sup>[4b]</sup> überein. Die CS-Abstände in **1** (1.722(10) Å) sind etwa ebenso groß wie in der Charge-Transfer-Verbindung *N*-Methylcaprothiolactam-Iod<sup>[5a]</sup> (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. <sup>[5b]</sup>). – 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. Tette 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. Herbststein, 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. Broekema, 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].