

$J_{2a,2c} = -16.2$, $J_{2a,3} = 3.0$, $J_{2a,4} = 2.9$, $J_{3,4} = 3.0$, $J_{4,5} = 10.2$, $J_{5,6} = 6.1$ Hz; g) $F_p = 198-200^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -7.0$ (MeOH); $^1\text{H-NMR}$ des Saccharideils (CDCl_3): $\delta = 4.86$ (dd, 1-H, $J_{1,2a} = 9.5$, $J_{1,2c} = 2.0$ Hz).
 [4] J. Thiem, B. Meyer, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3058, 3075.
 [5] a) W. W. Zorbach, N. Henderson, S. Saeki, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 2016; b) J. Boivin, C. Monneret, M. Pais, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1111.

Der Mehrwegemechanismus bei ^{13}C - ^{13}C -Fernkopplungskonstanten bicyclischer Kohlenwasserstoffe

Von Martin Klessinger* und Jung-Huyk Cho

Kürzlich haben wir für die Deutung der ^{13}C - ^{13}C -Fernkopplungskonstanten cyclischer Kohlenwasserstoffe auf der Grundlage eines Mehrwegemechanismus eine algebraische Additivität der Beiträge der verschiedenen Kopplungswege angenommen^[1]. Diese Annahme sollte sich besonders gut an bicyclischen Kohlenwasserstoffen überprüfen lassen, bei denen für die $J_{1,4}$ -Kopplung zwischen den Brückenkopfatomen drei Kopplungswege möglich sind. Wir haben daher die Verbindungen 1–10 unmarkiert synthetisiert und ihre ^{13}C -NMR-Spektren untersucht. In Tabelle 1 sind die $J_{1,4}$ -Kopplungskonstanten zusammengestellt.

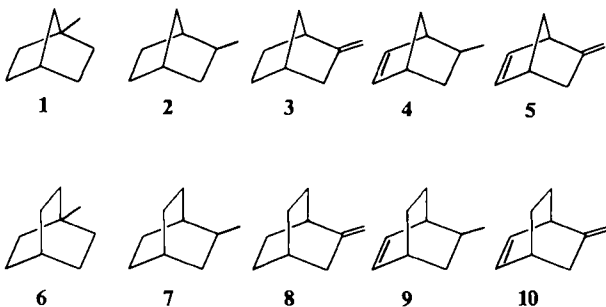


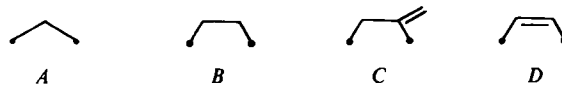
Tabelle 1. Gemessene und nach der Additivitätsregel berechnete Kopplungskonstanten $J_{1,4}$ [Hz] bicyclischer Kohlenwasserstoffe.

| Verb. | $J_{1,4}$ (exp) [a] | $J_{1,4}$ (ber) [b] | Verb. | $J_{1,4}$ (exp) [a] | $J_{1,4}$ (ber) [b] |
|-------|-------------------------|---------------------|-------|---------------------------|---------------------|
| 1 | 6.8 | 7 | 6 | 12.9 | 12 |
| 2 | 5.9 (endo) 6.0 (exo) | 7 | 7 | 12.8 | 12 |
| 3 | 4.4 | 5 | 8 | 11.1 | 10 |
| 4 | 5.5 (endo) 5.7 (exo) | 6 | 9 | 13.4 (endo) 13.3 (exo) | 13 |
| 5 | 4.0 | 4 | 10 | 11.3 | 11 |

[a] In C_6D_6 (75%) mit einem Bruker-WM-300-Spektrometer bei 75.47 MHz im PFT-Verfahren gemessen. [b] Additiv mit den im Text angegebenen Inkrementen berechnet.

Die Kopplungskonstanten der Norbornan- und der Bicyclo[2.2.2]octan-Reihe unterscheiden sich um 5–7 Hz, wie dies bei einem Ersatz des Kopplungsweges A über zwei CC-Bindungen durch den Weg B über drei Bindungen aufgrund der Inkremente $^2J_A = -1$ Hz und $^3J_B = 4$ Hz zu erwarten ist^[2]. Ein Vergleich der Daten von 1, 2 und 3 sowie von 6, 7 und 8 zeigt, daß der Einfluß einer Methylgruppe auf 2J_A und 3J_B erwartungsgemäß^[3] vernachlässigbar ist, während eine exocyclische Methylengruppe (Weg C) die Kopplung um 2 Hz auf $^3J_C = 2$ Hz reduziert. Der Vergleich der Kopplungskonstanten von 4 und 2 und von 5 und 3

sowie von 9 und 7 und von 10 und 8 ergibt, daß die Einführung einer Doppelbindung in der Norbornan-Reihe die Kopplung um ca. 1 Hz erniedrigt, in der Bicyclo[2.2.2]octan-Reihe dagegen um ca. 1 Hz erhöht. Dies läßt sich mit der Valenzwinkelabhängigkeit der Kopplung über einen Dreibindungsweg erklären.



Quantenchemische Rechnungen nach der INDO-SCPT-Methode^[4] zeigen, daß sowohl für den Kopplungsweg B als auch für D mit abnehmenden CCC-Valenzwinkeln eine Zunahme des Beitrages zur Kopplung zu erwarten ist, wobei der Effekt bei B mit etwa 3 Hz für eine Änderung des Valenzwinkels um 5° nahezu doppelt so groß ist wie bei D^[5]. Das hat zur Folge, daß in der Norbornan-Reihe der Valenzwinkel bei gesättigten Systemen dominiert, so daß hier $^3J_D > ^3J_B$ und entsprechend eine Abnahme der Kopplung $J_{1,4}$ beim Übergang vom gesättigten zum ungesättigten System beobachtet wird, während man in der Bicyclo[2.2.2]octan-Reihe das umgekehrte Verhalten findet. Setzt man in Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen für das Inkrement des Kopplungsweges D $^3J_D = 3$ Hz für die Norbornen-Derivate und $^3J_D = 5$ Hz für die Bicyclo[2.2.2]octen-Derivate, so ergibt sich für die in Tabelle 1 ebenfalls angegebenen, auf der Grundlage eines Mehrwegemechanismus berechneten $J_{1,4}$ -Kopplungskonstanten eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den gemessenen Daten.

Bei Berücksichtigung der Ringspannungseffekte ist also eine algebraische Additivität der Beiträge der verschiedenen Kopplungswege zur Kopplungskonstante auch bei den bicyclischen Systemen streng erfüllt. Unter Benutzung von Inkrementen lassen sich daher die Fernkopplungen komplizierter Systeme abschätzen, während Abweichungen von der Additivität Rückschlüsse auf Ringspannungen und ähnliche Effekte gestatten.

Eingegangen am 10. Mai,
in veränderter Fassung am 9. Juli 1982 [Z 38]

- [1] M. Klessinger, H. van Megen, K. Wilhelm, *Chem. Ber.* 115 (1982) 50.
 [2] Nach S. Berger, *Org. Magn. Reson.* 14 (1980) 65, gilt für 3J eine Karplus-ähnliche Beziehung mit $^3J(\phi = 0^\circ) \approx ^3J(\phi = 180^\circ) \approx 4$ Hz. Aufgrund der gleichen Beziehung muß für eine Änderung des Interplanarwinkels von 0 auf 60° das 3J -Inkrement um 3 Hz reduziert werden; vgl. [1].
 [3] V. Wray, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 768; M. Klessinger, M. Stöcker, *Org. Magn. Reson.* 17 (1981) 97.
 [4] A. C. Blizard, D. P. Santry, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 950.
 [5] M. Klessinger, J.-H. Cho, *Org. Magn. Reson.*, im Druck; für Standardvalenzwinkel ergibt sich $^3J_B = 5.46$ Hz und $^3J_D = 4.54$ Hz, wobei nach [2] der berechnete Wert für 3J_B zu groß ist.

Synthese von S_{11} und S_{13}^{**}

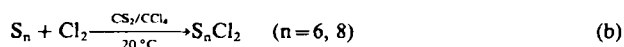
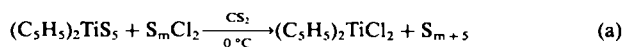
Von Torsten Sandow, Jürgen Steidel und Ralf Steudel*

Schwefelhomocyclen werden nach Gl. (a) aus kettenförmigen Chlorsulfanen synthetisiert^[1]. So kann S_7 aus S_2Cl_2

[*] Prof. Dr. R. Steudel, T. Sandow, J. Steidel
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
 Technischen Universität
 Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] 80. Mitteilung über Schwefelverbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 79. Mitteilung: R. Steudel, R. Strauss, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.

und S_9 aus S_4Cl_2 hergestellt werden. Größere Ringe S_n ($n=11, 13, \dots$) waren auf diese Weise bisher nicht zugänglich, da die entsprechenden Chlorsulfane entweder gar nicht oder nur sehr schwierig und nicht in ausreichender Reinheit^[2] erhalten werden konnten.



Wir haben jetzt S_6Cl_2 und S_8Cl_2 nach Gl. (b) aus den Elementen synthetisiert^[3a] und daraus – analog der Synthese von $S_7^{[3b]}$ – S_{11} und S_{13} nach Gl. (a) hergestellt^[4]. Bei der Chlorierung wird Schwefel (S_6 bzw. S_8) im Überschuß verwendet; der Überschuß wird anschließend durch Einengen und Kühlen der Reaktionsmischung auskristallisiert und abgetrennt. Das bei der Synthese von S_{11} und S_{13} entstandene Gemisch von Schwefelringen wird teilweise als Öl gefällt, wobei S_{11} bzw. S_{13} in der Mutterlauge gelöst bleiben und erst bei weiterem Einengen und Kühlen auskristallisieren^[4]. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus $CHCl_3$ wurde 7% reines S_{11} und 5% reines S_{13} erhalten; Identität und Reinheit der beiden Ringe wurden durch HPLC ermittelt^[5]. In abgeschrecktem flüssigem Schwefel und in anderen Schwefelpräparaten sind S_{11} und S_{13} bereits früher nachgewiesen worden^[5].

Tabelle 1. Raman-Spektren von kristallinem Cycloundecaschwefel (S_{11}) und Cyclotridecaschwefel (S_{13}) bei $-100^\circ C$ (Kr⁺-Laser, spektrale Spaltweite 3 cm^{-1} , Wellenzahlen in cm^{-1} , rel. Intensitäten in Klammern, b breit, sh Schulter).

| S_{11} | S_{13} |
|---|--|
| ν_{SS} : 480 (19), 464 (87), 442 (6,b), 411 (16), 286 (3), 266 (2,b), 248 (3), 221 (13), 201 (4), 178 (52), 169 (35), 132 (19), 110 (sh), 102 (7), 85 (sh), 71 (100), 53 (76), 42 (30), 33 (20) | ν_{SS} : 497 (11), 480 (15), 461 (100), 440 (19), 413 (9), 386 (13,b), 281 (15), 263 (3), 246 (7), 222 (4), 202 (19), 191 (14), 174 (32), 162 (8), 136 (37), 122 (3), 102 (31) |

S_{11} (Fp = $74^\circ C$, Zers.) bildet stabförmige, zu Büscheln verwachsene Kristalle; S_{13} (Fp = $114^\circ C$, Zers.) kristallisiert in klaren, gut ausgebildeten hexagonalen Plättchen. Beide Verbindungen sind gut in CS_2 , mäßig in CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 und Toluol löslich. Die EI-Massenspektren (70 eV; bis $160^\circ C$ Proben temperatur) zeigen nur Fragment-Ionen S_n^+ ($n=1-9$); die Raman-Spektren (Tabelle 1) sind verschieden von denen aller anderen bisher bekannten Schwefelmodifikationen^[5]. Beide Verbindungen sind thermisch etwa so beständig wie S_8 , das ohne Zersetzung stundenlang bei Raumtemperatur gehandhabt werden kann.

Eingegangen am 10. Mai,
in erweiterter Fassung am 12. Juli 1982 [Z 39]

[1] Vgl. M. Schmidt, *Angew. Chem.* 85 (1973) 474; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 445. Dort wird die Herstellung von S_{11} nach Gl. (a) erwähnt, jedoch wurden bisher weder Einzelheiten der Synthese noch Eigenschaften der Verbindung publiziert.

[2] F. Fehér, S. Ristic, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 293 (1958) 307.

[3] a) Analog kann reines S_7Cl_2 aus S_7 erhalten werden (R. Steudel, H.-J. Mäusle, unveröffentlicht); b) M. Schmidt, B. Block, H.-D. Block, H. Köpf, E. Wilhelm, *Angew. Chem.* 80 (1968) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 632.

[4] Arbeitsvorschrift für S_{11} (in Klammern Angaben für S_{13}): 90 g S_8 in 1.3 l CS_2 (160 g S_8 in 0.6 l CS_2) werden bei $0^\circ C$ unter Rühren tropfenweise mit 100 mL (200 mL) einer gesättigten Cl_2 -Lösung in CCl_4 (ca. 4proz.) versetzt, auf $20^\circ C$ erwärmt, 1 h (3 h) gerührt, im Vakuum auf 100 mL eingengt und nach Filtration im Vakuum von Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Öl wird 3 d bei $-35^\circ C$ aufbewahrt und vom festen Rückstand (S_6 bzw. S_8) abpipettiert. Ausbeute: 15 g S_6Cl_2 (31 g S_8Cl_2). – 5 g

$(C_5H_5)_2TiS_5$ in 80 mL CS_2 werden bei $0^\circ C$ innerhalb von 30 min mit einer Lösung von 4 g S_8Cl_2 (4.8 g S_8Cl_2) in 20 mL CS_2 versetzt; nach 3 h (2 h) wird filtriert. – S_{11} : Nach Zugabe von 50 mL $CHCl_3$, Einengen auf 50 mL, Zugabe weiterer 100 mL $CHCl_3$ und Dekantieren vom ausgeschiedenen Öl wird 24 h auf $-35^\circ C$ gekühlt. Das Kristallat (0.9 g) wird aus $CHCl_3$ zweimal umkristallisiert. Ausbeute: 0.36 g S_{11} . – S_{13} : Nach Zugabe von 40 mL $CHCl_3$, Filtration, Zusatz weiterer 70 mL $CHCl_3$ und Kühlen auf $-35^\circ C$ (5 d) kristallisieren 1.56 g Rohprodukt. Ausbeute nach zweifachem Umkristallisieren aus $CHCl_3$: 0.29 g S_{13} .

[5] R. Steudel, H.-J. Mäusle, D. Rosenbauer, H. Möckel, T. Freyholtz, *Angew. Chem.* 93 (1981) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 394; R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 149.

$[Mo_4^{III}S_4(CN)_{12}]^{8-}$, ein Cluster mit hoher negativer Ladung und cubanartiger Mo_4S_4 -Einheit – Zur Bedeutung von Cyanothiomolybdaten für die präbiotische Evolution

Von Achim Müller*, Werner Eltzner, Hartmut Bögge und Rainer Jostes

Cyanothiomolybdate könnten wegen des Vorkommens von CN^- , S^{2-} und präkambrischen Mo-S-Phasen auf der Uerde für die Evolution von Mo-Enzymen (die bei der Phylogenese der Prokaryonten durch ihre Anwesenheit in den ältesten anaeroben Organismen sehr früh wirksam waren) von Bedeutung gewesen sein^[1-3]. Wir haben gefunden, daß sich im System $Mo^{n+}/S^{2-}/CN^-$ Cyanothiomolybdate mit zentralen Zweikern-, Dreikern- und Vierkern-Clustereinheiten bilden, die unter anderem den in Ferredoxinen vorkommenden entsprechen und Eigenschaften aufweisen, welche für die erwähnte Problematik relevant sind. Ein Paradebeispiel ist $K_8[Mo_4S_4(CN)_{12}] \cdot 4H_2O$ 1, das durch Reaktion von MoS_3 mit wäßriger CN^- -Lösung erzeugt, rein isoliert und durch Elementaranalyse, TG/DTA, magnetische Messungen, MO-Rechnungen, IR-, Raman-, NIR/VIS/UV- und XPE-Spektroskopie sowie durch vollständige Einkristall-Strukturanalyse charakterisiert werden konnte.

Die neue Verbindung 1 enthält das bemerkenswerte achtfach negativ geladene Anion $[Mo_4S_4(CN)_{12}]^{8-}$ 2 (Fig. 1). Die kristallographische Gesamtsymmetrie von 2 ist $\bar{4}2m$ (D_{2d}), die idealisierte $\bar{4}3m$ (T_d). Die zentrale Cluster-

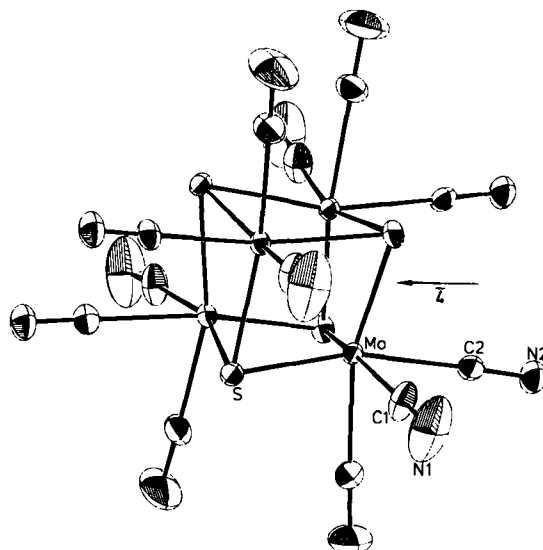


Fig. 1. Struktur von 2 in Kristallen von 1 (Raumgruppe $P4_2/nmc$, $a-b=1236.1(5)$, $c=1163.6(5)$ pm, $Z=2$; $R=0.051$ (880 beobachtete Reflexe)).

[*] Prof. Dr. A. Müller, W. Eltzner, Dr. H. Bögge, R. Jostes
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1