

side **4b** und **5b** umgewandelt werden können. α -Glykoside und an C-1 epimere Verbindungen wurden nicht nachgewiesen (<3%). Da bei der Reaktion das Gemisch der an C-1 epimeren Acetate **rac-1b**^[4b] verwendet wird, muß angenommen werden, daß intermediär ein Carbokation an C-1 auftritt. Die ausschließliche Bildung der Stereoisomere mit *trans*-Anordnung des Glucose-Restes zum Cyclopentanring ist aus sterischen Gründen verständlich. Nachteilig ist jedoch die Bildung des Amids **1c**, das mit 9% Ausbeute aus **1b** und Acetonitril entsteht. Bei Verwendung von Dichlormethan, Chloroform oder Toluol als Lösungsmittel tritt diese Nebenreaktion nicht auf; die Glykosidierung wird jedoch langsamer, so daß **2** teilweise anomerisiert und sich α -Glykoside bilden. Führt man dagegen die Umsetzung von **rac-1b** mit **2** und 30 Mol-% **3** in flüssigem SO_2 bei -50°C durch, so erhält man mit 91% Ausbeute die β -Glykoside **4a** und **5a**^[5] (α -Glykoside <5%). Die Umsetzung von enantiomerenreinem **1b**, das aus **4b** durch Glykosidspaltung mit Emulsin und anschließende Acetylierung erhalten werden kann, führt mit 92% Ausbeute zum Glykosid **4a**.

Analog läßt sich Loganol-diacetat **6a** (30 Mol-% **3**, -40°C , 60 h) mit 75% Ausbeute zum Loganin-pentaacetat **6b** (α -Glucosid <10%) umsetzen, das durch Solvolyse (NaOMe , MeOH , 20°C , 4 h, 93% Ausb.) den Naturstoff Loganin **6c** ergibt.

Eingegangen am 15. Juli 1983 [Z 469]

- [1] L.-F. Tietze, *Angew. Chem.* **95** (1983) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) Nr. 11; L. J. El-Naggar, J. L. Beal, *J. Nat. Prod. (Lloydia)* **43** (1980) 524.
- [2] a) O. Halpern, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **41** (1958) 1109; b) L.-F. Tietze, U. Niemeyer, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2423; c) L.-F. Tietze, U. Niemeyer, P. Marx, K.-H. Glüsenkamp, *Tetrahedron* **36** (1980) 1231; d) L.-F. Tietze, U. Niemeyer, P. Marx, K.-H. Glüsenkamp, L. Schwenen, *ibid.* **36** (1980) 735.
- [3] G. Büchi, J. A. Carlson, J. E. Powell, Jr., L.-F. Tietze, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2165; **95** (1973) 540. Die Ausbeute der Glykosidierung betrug 1.4%. Durch Anwendung anderer Verfahren konnte sie auf 10% gesteigert werden [2b].
- [4] a) L.-F. Tietze, R. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 3239; *Angew. Chem.* **93** (1981) 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 969; b) unter **rac-1a** verstehen wir ein 1:1-Gemisch von **1a** und seinem Spiegelbild, d.h. - da **1a** ein Gemisch der C-1-Epimere ist - aus vier chemischen Individuen; c) L.-F. Tietze, R. Fischer, H. J. Guder, *Synthesis* **1982**, 946.
- [5] Zu 24.0 mg (0.10 mmol) **rac-1b** und 50.4 mg (0.12 mmol) **2** kondensiert man bei ca. -190°C 0.5 mL SO_2 . Anschließend wird auf -50°C erwärmt, mit 5.1 μL (30 Mol-%) **3** versetzt und ca. 50 h bei -50°C geführt (DC-Kontrolle, Silicagel, Hexan/Essigester 3:1). Nach Zugabe von 40 μL Triethylamin und 20 μL gesättigter NaHCO_3 -Lösung dampft man das Solvens ab, extrahiert mit Dichlormethan und chromatographiert. - Die spektroskopischen Daten der Glykoside stimmen mit den Literaturwerten überein [2c]. Die absolute Konfiguration von **4b** wurde über die chiroptischen Daten bestimmt [2d]. - ^1H - und ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{-Aceton}/\text{D}_2\text{O}$, TMS int.): δ -Werte, J in Hz (in Klammern). 1-H: **4b**: 5.07 (6.5); **5b**: 5.19 (6.5); **6c**: 5.34 (4.0). 1'-H: **4b**: 4.69 (7.5); **5b**: 4.75 (7.5); **6c**: 4.74 (7.5). C-1: **4b**: 97.87; **5b**: 102.42; **6c**: 98.25. C-1': **4b**: 99.75; **5b**: 104.21; **6c**: 100.32.

$[\text{Ph}_4\text{P}_2\text{V}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4] \cdot 4\text{MeOH}$: Der erste Vanadium-Schwefel-Mehrkernkomplex mit reiner Schwefelkoordination**

Von Detlef Szeymies, Bernt Krebs und Gerald Henkel*

Mehrkernige Vanadiumkomplexe, in denen die Metallatome nur Schwefelatome koordinieren, waren bisher

[*] Dr. G. Henkel, D. Szeymies, Prof. Dr. B. Krebs
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

nicht bekannt. Durch Umsetzung von VCl_3 mit 1,2-Ethandithiolat ist es uns gelungen, das Anion $[\text{V}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{2-}$ **1** (Fig. 1) zu synthetisieren und kristallin als Salz $[\text{Ph}_4\text{P}_2\text{V}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4] \cdot 4\text{MeOH}$ **2** zu isolieren. Das Anion **1** ist auch der erste Vanadium-Schwefel-Komplex, in dem die Liganden „reinen Thiolatcharakter“ haben, da in den bekannten Dithiolen-Komplexen besondere elektronische Verhältnisse vorliegen^[3]. Mit **1** ist möglicherweise ein Zugang zur Chemie mehrkerniger Vanadium-Thiolat- oder -Sulfid-Thiolat-Komplexe gefunden worden; für eine analoge Chemie mit Eisen oder Molybdän gibt es schon eine Vielfalt von Beispielen.

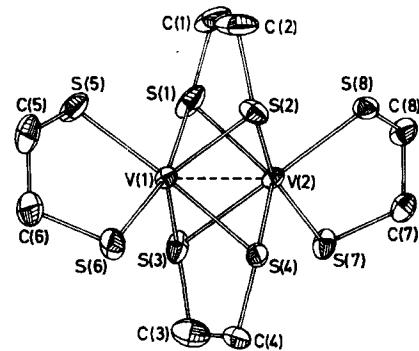


Fig. 1. Struktur des anionischen Komplexes **1** im Kristall des Salzes **2** mit Schwingungsellipsoiden (140 K, 50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände [pm] (σ 0.1 pm): V(1)–V(2) 257.5; V–(μ -S): V(1)–S(2) 236.8, V(1)–S(3) 239.3, V(1)–S(1) 248.5, V(1)–S(4) 249.3, V(2)–S(1) 237.5, V(2)–S(4) 238.5, V(2)–S(2) 248.0, V(2)–S(3) 249.2; V–(μ -S_{term}): V(1)–S(5) 238.4, V(1)–S(6) 238.0, V(2)–S(8) 237.0, V(2)–S(7) 236.6; SVS-Winkelbereiche [°] (σ 0.05°): V(1) 70.59 bis 161.39, V(2) 70.75 bis 164.79. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50534, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Im zweikernigen Anion **1** sind die Metallatome durch die S-Atome zweier 1,2-Ethandithiolatliganden symmetrisch so verbrückt, daß eine fast quadratische Anordnung der vier Schwefelatome resultiert ($\text{S} \cdots \text{S}$ 281.9(1) bis 301.8(1) pm, $\text{S} \cdots \text{S} \cdots \text{S}$ 89.15(4) bis 90.37(4)°, mittlere Abweichung von der besten Ebene ca. 10 pm). Die Koordinationszahl wird für jedes V^{III} -Atom durch einen terminal gebundenen 1,2-Ethandithiolatliganden auf 6 erhöht. Das Koordinationspolyeder leitet sich vom idealen trigonalen Prisma durch Drehen der Kante S(5)–S(6) um die zweizählige Achse, auf der sich die Vanadiumatome befinden, ab. Fig. 2 veranschaulicht dies in einer schematischen Projektion entlang der V-V-Achse auf die Ebene der vier verbrückenden Schwefelatome. Dabei wird die Prismenkante S(5)–S(6) um den Winkel μ aus der idealen Symmetrie verdreht; dieser Winkel beträgt für die verzerrten Prismen der beiden Metallatome ca. 30° ($\mu_{\text{V}(1)}$) bzw. 36° ($\mu_{\text{V}(2)}$).

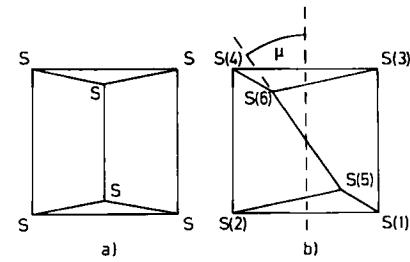


Fig. 2. Schwefelkoordination um das Metallatom V(1) (b), abgeleitet vom idealen trigonalen Prisma (a).

Der S···S-Abstand innerhalb der terminalen Liganden ist mit durchschnittlich 318.8 pm um 18 pm länger als der mittlere S···S-Abstand in den verbrückenden Liganden (300.8 pm). Diese relativ große Aufweitung wird durch die *gauche*-Konformation der terminalen Liganden ermöglicht, während die Brückenliganden in der ekliptischen Konformation vorliegen. Besonders bemerkenswert an der Struktur von 1 ist der kurze Abstand zwischen benachbarten verbrückenden S-Atomen, die nicht zum gleichen Dithiolatrest gehören. Er ist mit durchschnittlich 284.0 pm ca. 17 pm kürzer als der S···S-Abstand innerhalb der Brückenliganden und lässt auf schwach bindende S···S-Wechselwirkungen schließen, wie sie auch für die kurzen S···S-Abstände von ca. 307 pm in den einkernigen Dithiolen-Komplexen von Vanadium, Rhenium und Molybdän diskutiert werden^[3].

Die zentrale V_2S_4 -Einheit wurde schon für die strukturell nicht charakterisierten Verbindungen $Cp_2V_2(SMe)_4$ ^[18] und $Cp_2V_2(S_2C_2(CF_3)_2)_2$ ^[19] vorgeschlagen; sie konnte jetzt in 1 strukturanalytisch nachgewiesen werden.

Der Abstand zwischen den V-Atomen im zweikernigen Anion **1** beträgt 257.5(1) pm. Damit liegt er zwischen den Werten, wie sie für die V...V-Abstände in $Cp_5V_2O_6$ (V...V 273.7(3) bis 276.3(2) pm)^[20] bzw. $Cp_2V_2(CO)_5$ (V...V 246.2(2) pm) und $Cp_2V_2(CO)_4PPh_3$ (V...V 246.6(1) pm)^[21] gefunden wurden, für die V-V-Einfach- bzw. -Doppelbindungen diskutiert werden.

Das UV/VIS-Spektrum von **1** in Acetonitril zeigt zwei schwache Absorptionsbanden bei 615 und 540 nm und eine Schulter bei 470 nm. Eine intensive Bande erscheint bei 367 nm sowie eine Schulter mit etwa gleicher Intensität bei ca. 309 nm. Im IR-Spektrum (Festkörper, CsI-Preßling) erscheint unterhalb 400 cm^{-1} eine Doppelbande bei 365/354 cm^{-1} , die durch Y-S -Valenzschwingungen verursacht werden könnte.

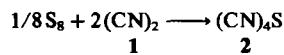
Eingegangen am 8. Juli 1983 [Z 458]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1176-1190

- [3] R. Eisenberg, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1844.
 - [18] R. H. Holm, R. B. King, F. G. A. Stone, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 219.
 - [19] R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1587.
 - [20] F. Bottomley, P. S. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 28; F. Bottomley, D. E. Paez, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5651.
 - [21] F. A. Cotton, B. A. Frenz, L. Kruczynski, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 951; J. C. Huffman, L. N. Lewis, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2755.

1,2,4-Thiadiazol-3,5-dicarbonitril durch Reaktion von Dicyan mit Schwefel**

Von *Herbert W. Roesky**, *Klaus Keller* und *Jan W. Bats*

Dicyan 1 reagiert mit Schwefeltrioxid unter „criss-cross“-Cycloaddition (Molverhältnis 1:2) zu einem Bicyclus, in dem die CC-Bindung des Dicyans erhalten bleibt^[1]. Umsetzungen von 1 mit elementarem Schwefel waren bisher unbekannt. Als Produkt einer solchen Umsetzung in Dimethylformamid bei 120°C nach



[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, K. Keller
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Dr. J. W. Bats
Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität
Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt am Main 11

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

isolierten wir jetzt farblose Kristalle der Verbindung **2** ($F_p = 67^\circ\text{C}$, Ausbeute 29%). Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum geht hervor, daß **2** vier nicht äquivalente Kohlenstoffatome enthält ($\delta = 161.5, 147.6, 111.7, 110.1$). Im IR-Spektrum treten im $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungsbereich keine Banden auf, während das Raman-Spektrum drei Banden bei 2248, 2256 und 2267 cm^{-1} aufweist. Im FI-Massenpektrum von **2** erscheint das Molekülion bei m/z 136 und das Fragment $(\text{CN})_2\text{S}^+$ bei m/z 84.

Wie die Röntgen-Strukturanalyse an einem Einkristall von 2 ergab, ist das Molekül nahezu planar (Fig. 1). Nur die Carbonitrilgruppe C3N3 weicht geringfügig von der Ebene des Thiadiazol-Rings^[2] ab. Die Packing führt zu einem Kontaktabstand von 305.0(2) pm zwischen S und N4' eines benachbarten Moleküls; dieser Abstand ist wesentlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (335 pm). Alle anderen intermolekularen Abstände sind zu lang, um für eine Bindungsbeteiligung in Frage zu kommen.

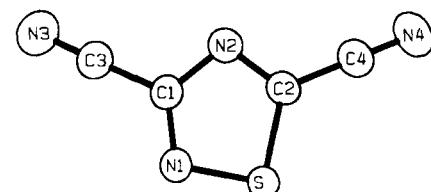


Fig. 1. Struktur von 1,2,4-Thiadiazol-3,5-dicarbonitril **2** im Kristall. Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: N1–S 1.621(2), C2–S 1.697(2), C2–N2 1.301(3), C1–N2 1.357(3), C1–N1 1.300(3), C2–C4 1.428(3), C4–N4 1.139(3), C1–C3 1.438(3), C3–N3 1.129(3); N1–S–C2 92.1(1), C1–N1–S 107.9(2), N1–C1–N2 120.3(2), C1–N2–C2 106.7(2), N2–C2–S 113.1(2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50279, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eingegangen am 14. Oktober 1982 [Z 174]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1323-1332

- [1] H. W. Roesky, N. Amin, G. Remmers, A. Gieren, U. Riemann, B. Dederer, *Angew. Chem.* 91 (1979) 243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 223.
 - [2] Vgl. F. Kurzer, *Adv. Heterocycl. Chem.* 5 (1965) 119; J. Goerdeler, I. El Tom, *Chem. Ber.* 98 (1965) 1544; J. Goerdeler, P. Mertens, *ibid.* 103 (1970) 1805.

Valenzisomerisierung phanverbrückter *cis*-Trioxatris- σ -homobenzole**

*Von Michael Stöbbe, Ulrich Behrens, Gunadi Adiwidjaja, Peter Gölitz und Armin de Meijere**

Professor Hans Brockmann zum 80. Geburtstag gewidmet

cis-Benzoltrioxid mit seinem annähernd ebenen Cyclohexanring geht die für *cis*-Tris- σ -homobenzole charakteristische $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Umlagerung zum 1,4,7-Trioxonin erst oberhalb 200°C ein^[1]. Im Hinblick auf die beim carbocyclischen Trishomobenzolsystem beobachtete Geometrieabhängigkeit der [2 + 2 + 2]-Cycloreversion^[2] ist von Interesse, inwieweit die durch Phanverbrückung erzwungene De-

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. G. Adiwidjaja, Dr. U. Behrens,
Dr. P. Görlitz, M. Stöbbe
Fachbereich Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.