

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<sup>[3]</sup>.

Die zentrale V<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Einheit wurde schon für die strukturell nicht charakterisierten Verbindungen Cp<sub>2</sub>V<sub>2</sub>(SMe)<sub>4</sub><sup>[18]</sup> und Cp<sub>2</sub>V<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>[19]</sup> 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<sub>5</sub>V<sub>5</sub>O<sub>6</sub> (V···V 273.7(3) bis 276.3(2) pm)<sup>[20]</sup> bzw. Cp<sub>2</sub>V<sub>2</sub>(CO)<sub>5</sub> (V···V 246.2(2) pm) und Cp<sub>2</sub>V<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>PPh<sub>3</sub> (V···V 246.6(1) pm)<sup>[21]</sup> 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<sup>-1</sup> eine Doppelbande bei 365/354 cm<sup>-1</sup>, die durch V-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.

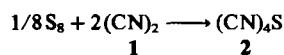
[20] F. Bottomley, P. S. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 28; F. Bottomley, D. E. Paez, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5651.

[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<sup>[1]</sup>. 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 (Fp=67°C, Ausbeute 29%). Aus dem <sup>13</sup>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 C≡N-Valenzschwingungsbereich keine Banden auf, während das Raman-Spektrum drei Banden bei 2248, 2256 und 2267 cm<sup>-1</sup> aufweist. Im FI-Massen-Spektrum von 2 erscheint das Molekülion bei *m/z* 136 und das Fragment (CN)<sub>2</sub>S<sup>+</sup> 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<sup>[2]</sup> ab. Die Packung 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.

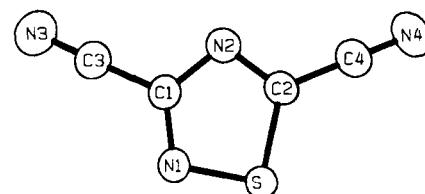


Fig. 1. Struktur von 1,2,4-Thiadiazol-3,5-dicarbonitril 2 im Kristall. Bindungsängen [Å] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: N1–S 1.621(2), C2–S 1.697(2), C2–N2 1.301(3), C1–N2 1.357(3), C1–N1 1.300(3), C2–C4 1.428(3), C4–N4 1.139(3), C1–C3 1.438(3), C3–N3 1.129(3); N1–S–C2 92.1(1), C1–N1–S 107.9(2), N1–C1–N2 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 Zeitschriftenzitals 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- $\sigma$ -homobenzole\*\*

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

Professor Hans Brockmann zum 80. Geburtstag gewidmet

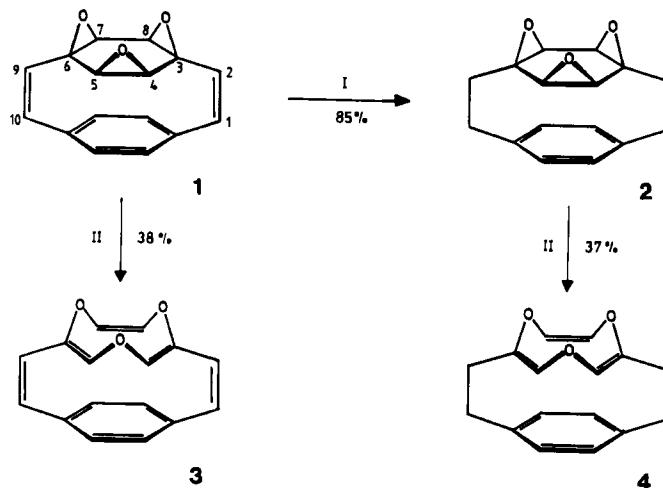
*cis*-Benzoltrioxid mit seinem annähernd ebenen Cyclohexanring geht die für *cis*-Tris- $\sigma$ -homobenzole charakteristische 3 $\sigma$ →3 $\pi$ -Umlagerung zum 1,4,7-Trioxonin erst oberhalb 200°C ein<sup>[1]</sup>. Im Hinblick auf die beim carbocyclischen Trishomobenzolsystem beobachtete Geometrieabhängigkeit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

[\*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. G. Adiwidjaja, Dr. U. Behrens, Dr. P. Göltz, 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.

formation des Trioxid-Sechsringes in **1<sup>[3]</sup>** dessen kinetische Stabilität beeinflußt.

Nach der Kristallstrukturanalyse haben zwar die Epoxidringe in **1** mit einem Interplanarwinkel von durchschnittlich 106.5° zum Basissechsring praktisch die gleiche Anordnung wie diejenigen im unverbrückten *cis*-Benzoltrioxid<sup>[1b]</sup>, doch sind die substituierten Ecken des Basissechsringes um 9.2° aus der Ebene der anderen vier C-Atome abgewinkelt. Überraschenderweise ist somit das Cyclohexansystem in **1** weniger verbogen als der Benzolring (Abknickwinkel 12.9°).



I:  $\text{H}_2/\text{PtO}_2$ , EtOH, RT, 10 h; II: 550°C,  $10^{-3}$  Torr.

Im [2.2]Paracyclophantrioxid **2** sollte wegen der längeren Brückenbindungen die Verbiegung des Trioxidsechsringes geringer sein. **2** läßt sich nicht direkt aus [2.2]Paracyclophan gewinnen, sondern nur durch katalytische Hydrierung von **1**. Das Triepoxid **2** ist in organischen Lösungsmitteln wesentlich besser löslich als **1**, bei Raumtemperatur beständig und zersetzt sich wie dieses erst unterhalb seines Schmelzpunkts ( $> 260^\circ\text{C}$ ). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** beobachtet man eine bemerkenswert große Verschiebungsdifferenz von 0.98 ppm für die Signale der jeweils zwei Protonen an C-2 und an C-9, was auf die diamagnetische Anisotropie der Oxiranringe zurückgehen muß<sup>[5]</sup>.

Bei 170–180°C/ $10^{-3}$  Torr ließen sich **1** und auch **2** durch ein auf 550°C geheiztes Quarzrohr sublimieren. Die Kondensate ( $-196^\circ\text{C}$ ) enthielten neben den Edukten die phanverbrückten 1,4,7-Trioxonine **3** und **4** mit praktisch gleichen Relativanteilen (21%). **3** und **4** wurden durch Chromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$  2:1 bzw.  $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$  1:1) mit anschließender Sublimation ( $70^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr) gereinigt und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Auch in ihren sonstigen Eigenschaften unterscheiden sich beide drastisch von ihren Vorfätern; beispielsweise lösen sie sich sogar in Pentan, sind erheblich flüchtiger und haben niedrigere Schmelzpunkte (117–118 bzw. 123–124°C).

Während **3** bei 0°C längere Zeit haltbar ist, polymerisiert **4** in Lösung und in festem Zustand bereits nach einigen Tagen.

Diese Befunde zur Umlagerung von **1** und **2** zeigen zumindest qualitativ, daß die kinetische Stabilität des *cis*-Benzoltrioxids<sup>[1]</sup> durch Phanverbrückung wie in **1** und **2** kaum signifikant beeinträchtigt wird. Entgegen der Erwartung wird auch die Konformation des Trioxoninrings in **3** durch die Verbrückung nicht nennenswert beeinflußt; die

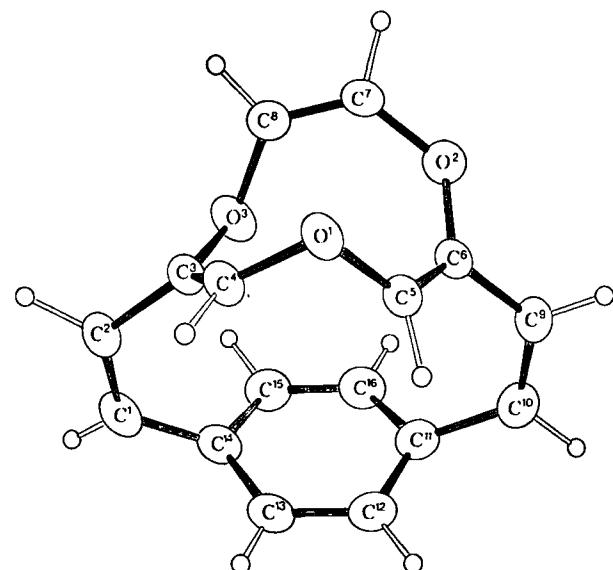


Fig. 2. ORTEP-Bild und Kristallstrukturparameter des phanverbrückten 1,4,7-Trioxonins **3** (monokline Kristalle,  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ ,  $a=716.2(1)$ ,  $b=2505.8(2)$ ,  $c=758.8(1)$  pm,  $\beta=114.18(1)$ °,  $\rho_{\text{rhomb}}=1.35$  g/cm<sup>3</sup>; 2168 ausgewertete Reflexe,  $\theta \leq 70^\circ$ ,  $\text{Cu_K}\alpha$ ;  $R=5.0\%$ ).  $\text{C}^1\text{C}^2$ : 133.3;  $\text{C}^2\text{C}^3$ : 149.3;  $\text{C}^3\text{C}^4$ : 132.6;  $\text{C}^2\text{C}^6$ : 132.7;  $\text{C}^7\text{C}^8$ : 130.7;  $\text{C}^6\text{C}^9$ : 147.7;  $\text{C}^9\text{C}^{10}$ : 133.7;  $\text{C}^{10}\text{C}^{11}$ : 149.1;  $\text{C}^{11}\text{C}^{12}$ : 138.4;  $\text{C}^{11}\text{C}^{16}$ : 139.1;  $\text{C}^{12}\text{C}^{13}$ : 138.5;  $\text{C}^{13}\text{C}^{14}$ : 138.0;  $\text{C}^{14}\text{C}^{15}$ : 139.0;  $\text{C}^{15}\text{C}^{16}$ : 137.5;  $\text{C}^4\text{O}^1$ : 139.6;  $\text{C}^5\text{O}^1$ : 139.1;  $\text{C}^6\text{O}^2$ : 136.8;  $\text{C}^7\text{O}^2$ : 137.0;  $\text{C}^3\text{O}^3$ : 138.0;  $\text{C}^8\text{O}^3$ : 139.0 pm.

im Kristall bevorzugte Konformation (siehe Fig. 2) ist wie beim 1,4,7-Trioxonin<sup>[1b]</sup> nicht kronen-, sondern sattelförmig. Da die Konformationsänderung in allen Fällen<sup>[6]</sup> keinen großen Energieaufwand erfordern dürfte, kommen **3** und **4** wie das Stammsystem als kronenetherartige Liganden für Metallkomplexe in Betracht.

Eingegangen am 14. März,  
in veränderter Fassung am 1. Juli 1983 [Z 313]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht  
Das vollständige Manuscript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1221–1227

CAS-Registry-Nummern:

**1**: 77944-57-1 / **2**: 87462-60-0 / **3**: 87462-61-1 / **4**: 87462-62-2.

[1] a) R. Schwesinger, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 84 (1972) 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 942; b) R. Schwesinger, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3318; c) E. Vogel, H. J. Altenbach, C. D. Sommerfeld, *Angew. Chem.* 84 (1972) 986; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 939.

[2] D. Kaufmann, H.-H. Fick, O. Schallner, W. Spielmann, L.-U. Meyer, P. Göltz, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 116 (1983) 587.

[3] I. Erden, P. Göltz, R. Nader, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 93 (1981) 605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 583.

[5] a) K. Tori, K. Aono, K. Kitahonoki, R. Muneyuki, Y. Takano, H. Tanida, T. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* 1966, 2921; b) T. Preuß, A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse; vgl. T. Preuß, Dissertation, Universität Hamburg 1983.

[6] Wir verdanken diese Überlegung dem Einwand eines Gutachters.

$[\text{Mo}_2(\text{NO})_2(\text{S}_2)_3(\text{S}_5)\text{OH}]^{3-}$ , ein Komplex mit einem zweizähnigen verbrückenden  $\text{S}_5^{2-}$ -Liganden in einem  $[\text{S}_5\text{Mo}_2(\text{S}_2)]$ -Heterocyclus mit der Struktur des Cyclooctaschwefels

Von Achim Müller\*, Werner Eltzner, Hartmut Bögge und Erich Krickemeyer

Die Strukturchemie von schwefelhaltigen Komplexen mit einer zentralen  $\{\text{MoNO}\}^{3+}$ -Einheit ist sehr interessant.

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