

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 V₂S₄-Einheit wurde schon für die strukturell nicht charakterisierten Verbindungen Cp₂V₂(SMe)₄^[18] und Cp₂V₂(S₂C₂(CF₃)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 Cp₅V₅O₆ (V···V 273.7(3) bis 276.3(2) pm)^[20] bzw. Cp₂V₂(CO)₅ (V···V 246.2(2) pm) und Cp₂V₂(CO)₄PPh₃ (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 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.

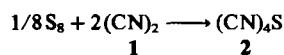
[20] F. Bottomley, P. S. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 28; F. Bottomley, D. E. Paez, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5651.

[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^[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 (Fp=67°C, Ausbeute 29%). Aus dem ¹³C-NMR-Spektrum geht hervor, daß 2 vier nicht äquivalente Kohlenstoffatome enthält (δ =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⁻¹ aufweist. Im FI-Massen-Spektrum von 2 erscheint das Molekülion bei *m/z* 136 und das Fragment (CN)₂S⁺ 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 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.

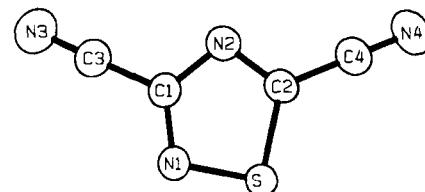


Fig. 1. Struktur von 1,2,4-Thiadiazol-3,5-dicarbonitril 2 im Kristall. Bindungsängen [Å] und -winkel [$^{\circ}$]: N1–S 1.621(2), C2–S 1.697(2), C2–N2 1.301(3), C1–N2 1.357(3), C1–N1 1.300(3), C2–C4 1.428(3), C4–N4 1.139(3), C1–C3 1.438(3), C3–N3 1.129(3); N1–S–C2 92.1(1), C1–N1–S 107.9(2), N1–C1–N2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