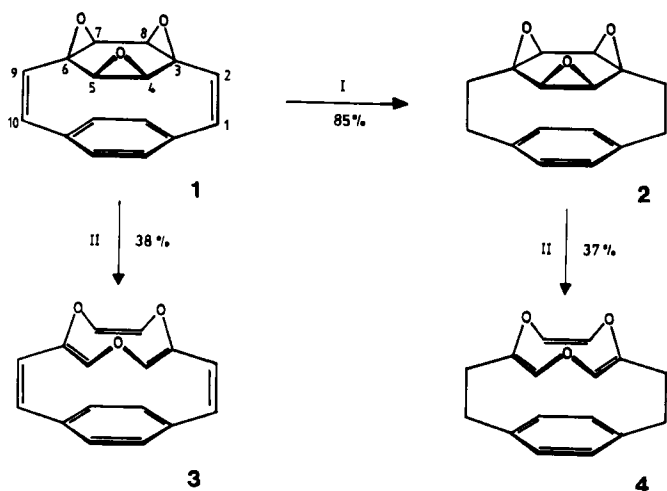


formation des Trioxid-Sechsrings in **1**<sup>[3]</sup> dessen kinetische Stabilität beeinflusst.

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 Basissechsrings 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: H<sub>2</sub>/PtO<sub>2</sub>, EtOH, RT, 10 h; II: 550°C, 10<sup>-3</sup> Torr.

Im [2.2]Paracyclophantrioxid **2** sollte wegen der längeren Brückenbindungen die Verbiegung des Trioxidsechsrings 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°C). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2** beobachtet man eine bemerkenswerte 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<sup>-3</sup> Torr ließen sich **1** und auch **2** durch ein auf 550°C geheiztes Quarzrohr sublimieren. Die Kondensate (–196°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 (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan 2:1 bzw. CHCl<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>O 1:1) mit anschließender Sublimation (70°C/10<sup>-2</sup> Torr) gereinigt und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Auch in ihren sonstigen Eigenschaften unterscheiden sich beide drastisch von ihren Vorläufern; 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

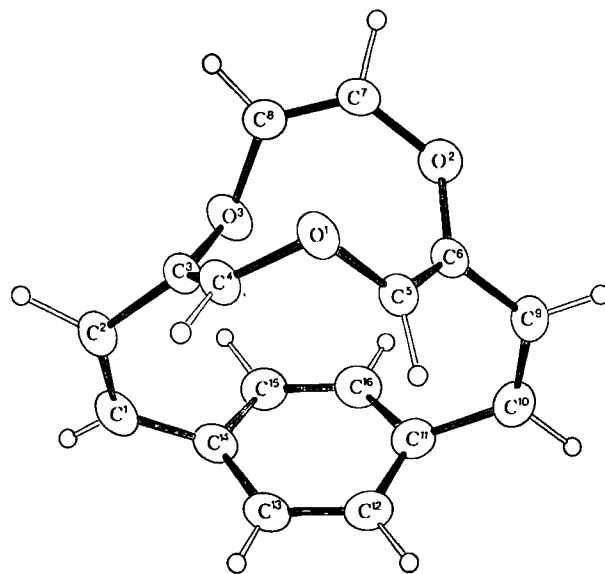


Fig. 2. ORTEP-Bild und Kristallstrukturparameter des phanverbrückten 1,4,7-Trioxonins **3** (monokline Kristalle, P2<sub>1</sub>/c, Z=4, a=716.2(1), b=2505.8(2), c=758.8(1) pm, β=114.18(1)°, ρ<sub>rechnet</sub>=1.35 g/cm<sup>3</sup>; 2168 ausgewertete Reflexe, θ≤70°, CuKα; R=5.0, R<sub>w</sub>=5.0%). C<sup>1</sup>C<sup>2</sup>: 133.3; C<sup>2</sup>C<sup>3</sup>: 149.3; C<sup>3</sup>C<sup>4</sup>: 132.6; C<sup>5</sup>C<sup>6</sup>: 132.7; C<sup>7</sup>C<sup>8</sup>: 130.7; C<sup>8</sup>C<sup>9</sup>: 147.2; C<sup>9</sup>C<sup>10</sup>: 133.7; C<sup>10</sup>C<sup>11</sup>: 149.1; C<sup>11</sup>C<sup>12</sup>: 138.4; C<sup>13</sup>C<sup>14</sup>: 139.1; C<sup>12</sup>C<sup>13</sup>: 138.5; C<sup>13</sup>C<sup>14</sup>: 138.0; C<sup>14</sup>C<sup>15</sup>: 139.0; C<sup>15</sup>C<sup>16</sup>: 137.5; C<sup>4</sup>O<sup>1</sup>: 139.6; C<sup>5</sup>O<sup>1</sup>: 139.1; C<sup>6</sup>O<sup>2</sup>: 136.8; C<sup>7</sup>O<sup>2</sup>: 137.0; C<sup>3</sup>O<sup>3</sup>: 138.0; C<sup>8</sup>O<sup>3</sup>: 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 Manuskript 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. Göllitz, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 116 (1983) 587.
- [3] I. Erden, P. Göllitz, R. Näder, 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.

**[Mo<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(S<sub>2</sub>)OH]<sup>3-</sup>, ein Komplex mit einem zweizähligen verbrückenden S<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Liganden in einem [S<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)]-Heterocyclus mit der Struktur des Cyclooctaschwefels**

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

Die Strukturchemie von schwefelhaltigen Komplexen mit einer zentralen [MoNO]<sup>3+</sup>-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

So findet man in  $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4(\text{S}_2)_6\text{O}]^{2-}$  **1**<sup>[1a]</sup> und  $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4(\text{S}_2)_5(\text{S})_3]^{4-}$  **2**<sup>[1b]</sup>, für die nahezu gleiche Stöchiometrie gilt, vier verschiedenartig koordinierte  $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden. Salze von **1** und **2** ließen sich unter wenig unterschiedlichen Bedingungen durch Reaktion von  $[\text{MoNO}]^{3+}$ -Komplexen<sup>[2]</sup> mit  $\text{S}_x^{2-}$  bzw.  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten. Es ist uns jetzt gelungen, den neuen diamagnetischen Komplex  $[\text{Mo}_2(\text{NO})_2(\text{S}_2)_3(\text{S})_3\text{OH}]^{3-}$  **3** (Fig. 1a) in Kristallen der Salze  $\text{K}_{1.5}(\text{NH}_4)_{1.5}[\text{Mo}_2(\text{NO})_2(\text{S}_2)_3(\text{S})_3\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **3a** und  $(\text{NH}_4)_3[\text{Mo}_2(\text{NO})_2(\text{S}_2)_3(\text{S})_3\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **3b** zu isolieren und durch Elementaranalyse, ESCA-, UV/VIS-, IR-<sup>[3]</sup> und Raman-Spektroskopie sowie magnetische Messungen und vollständige Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> zu charakterisieren.

In dem Zweikernkomplex **3** fungieren je eines der Anionen  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}_2^{2-}$  („dachförmig“ koordiniert) und  $\text{S}_3^{2-}$  als Brückenliganden. Ein Komplex mit einem verbrückenden  $\text{S}_3^{2-}$ -Liganden war bisher nicht bekannt. Die pentagonal-bipyramidale Koordination der Molybdänatome, die auch in **1** und **2** vorkommt, wird durch einen „side-on“ gebundenen  $\text{S}_2^{2-}$ - und einen NO-Liganden vervollständigt. Die äquatoriale Ebene der Bipyramide wird hierbei nur durch Schwefelatome gebildet.

Strukturchemisch besonders interessant ist, daß die achtegliedrige heterocyclische Einheit  $\{\text{S}_5\text{Mo}_2(\text{S}_2)\}$  die Gestalt des Cyclooctaschwefels hat (vgl. Fig. 1b); das achte

Ringatom ( $\text{S}'$ ) wird hierbei im Schwerpunkt der  $\text{S}_2^{2-}$ -Gruppe angenommen. (Mit dieser Art der Betrachtung von  $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden ließe sich vielleicht eine Systematik der Strukturchemie von  $\text{S}_2^{2-}$ -Komplexen entwickeln!)

Die Bildung von **3** erscheint dadurch begünstigt, daß zum einen die pentagonal-bipyramidale Umgebung der Zentralatome, die für  $[\text{MoNO}]^{3+}$ -Komplexe häufig beobachtet wird, nicht gestört und zum anderen eine Kronenform des  $\{\text{S}_5\text{Mo}_2(\text{S}_2)\}$ -Heterocyclus wie in **8** erreicht wird. Wir erwarten, daß es möglich sein wird, weitere Metallkomplexe mit „Einheiten“ herzustellen, die formal Derivate des Cyclooctaschwefels entsprechen.

Bemerkenswert ist, daß sich **3** erst nach längerer Zeit bildet (im Gegensatz zu **1** und **2**), wobei wahrscheinlich die Oxidation von  $\text{S}_2^{2-}$  zu  $\text{S}_3^{2-}$  durch Luftsauerstoff eine wesentliche Rolle spielt (vgl. Arbeitsvorschrift<sup>[5]</sup>).

Eingegangen am 15. Juni,  
ergänzt am 28. September 1983 [Z 422]

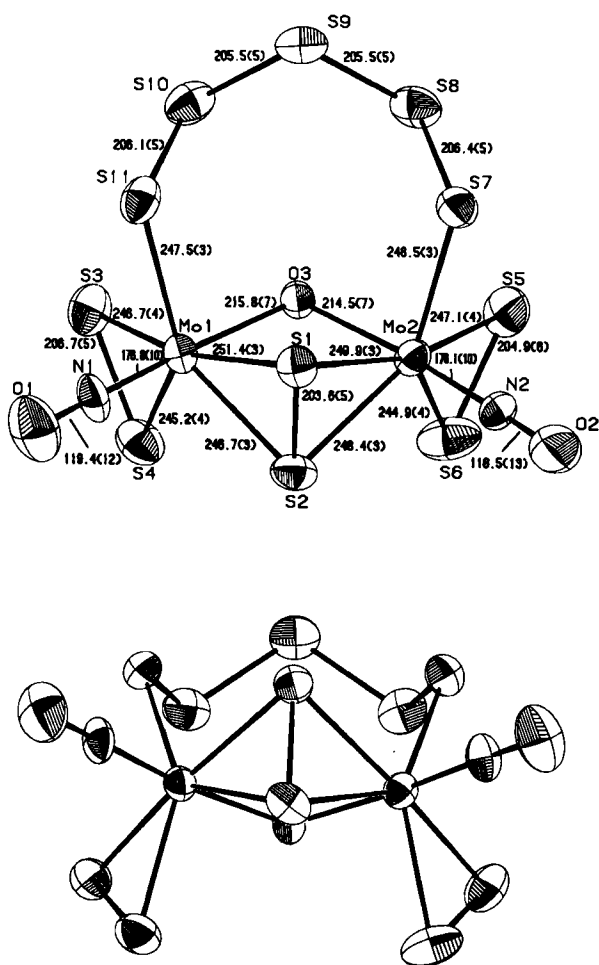


Fig. 1. Struktur des anionischen Komplexes **3** in Kristallen von **3b** in zwei verschiedenen Projektionen. Ausgewählte Bindungswinkel: S—S—S 108,2, S—S—Mo 108,1, S—Mo—S' 111,6 (vgl. Text), Mo—S'—Mo 97,3, N—Mo—O3 173,4 (Mittelwerte), Mo—O—Mo 104,9(3)°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50504, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] a) A. Müller, W. Eltzner, H. Bögge, S. Sarkar, *Angew. Chem.* 94 (1982) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 535; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1167; b) A. Müller, W. Eltzner, N. Mohan, *Angew. Chem.* 91 (1979) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 168; weitere experimentelle Details bei A. Müller, R. G. Bhattacharyya, W. Eltzner, N. Mohan, A. Neumann, S. Sarkar in H. F. Barry, P. C. H. Mitchell: *Proc. 3rd Int. Conf. Molybdenum*, Climax Molybdenum Comp., Ann Arbor 1979, S. 79.
- [2] A. Müller, W. Eltzner, S. Sarkar, H. Bögge, P. J. Aymonino, N. Mohan, U. Seyer, P. Subramanian, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [3] Hauptabsorptionsbanden im IR-Spektrum (Anionen-Schwingungen von **3b**; CsI-Preßling): ca. 3580 ( $\nu(\text{OH})$ ), 1560 s ( $\nu(\text{NO})$ ), 810 m ( $\nu(\text{Mo}(\text{OH})\text{Mo})$ ), 608 m ( $\nu(\text{MoN})$ ), 521 m ( $\nu(\text{S}_2)$ ), 474 w/425 m ( $\nu(\text{S}_3)$ ), 341/315 m ( $\nu(\text{MoS})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .
- [4] **3b** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$ ,  $a = 1114,8(4)$ ,  $b = 1588,0(5)$ ,  $c = 1206,7(4)$  pm,  $\beta = 97,09(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ;  $R = 0,065$  für 2587 unabhängige Reflexe (Syntex  $\text{P}2_1$ ;  $\text{MoK}\alpha$ ). Die Einkristallstrukturanalyse am isostrukturellen **3a** führt praktisch zur gleichen Struktur des Anions **3**.
- [5] Arbeitsvorschrift: Ein Gemisch aus 2,5 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 2,1 g  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  und 15 g  $\text{KSCN}$  bzw. 15 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (**3a** bzw. **3b**) in 20 mL Wasser wird 1 h unter Rühren auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Lösung, die  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{NH}_2\text{O})(\text{NCS})_4]^{2-}$  (**2**) enthält, wird nach Zugabe von 55 mL Ammoniumpolysulfid-Lösung [erhalten durch Einleitung von  $\text{H}_2\text{S}$  (ca. 1,5 h) in eine Suspension von 9 g Schwefel in einer wäßrigen  $\text{NH}_3$ -Lösung (200 mL 25proz. Lösung mit 300 mL  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt)] und für **3a** zusätzlich als Puffer 2 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und 4 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in einem 300-mL-Erlenmeyerkolben (bei allen Operationen mit Uhrglas bedeckt) 1 d auf  $50-55^\circ\text{C}$  erwärmt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. — **3a**: Nach 2 w werden die ausgefallenen orange-roten Kristalle als einziges Reaktionsprodukt (neben Schwefel) abfiltriert und mit Ethanol sowie  $\text{CS}_2$  gewaschen. (Ein eventuell nach 1 w vorhandener Niederschlag wird abfiltriert.) Ausbeute 1,0 g. — **3b**: Aufarbeitung wie bei der isostrukturellen Verbindung **3a**. Es scheiden sich aber neben den orange-roten lanzettenförmigen Kristallen **3b** (an der Kontaktstelle Becherglas/Luft/Wasser-oberfläche) Schwefel (infolge höheren  $\text{NH}_4^+$ -Gehaltes der Lösung niedrigerer pH-Wert!) und das  $\text{NH}_4^+$ -Salz von **2** (**1b**) am Boden ab. Ausbeute (mechanisch abgetrennt) 0,1 g.

### Eine einfache und leistungsfähige Synthese acylierter Glycosylbromide aus Hydroxyglycol-estern\*

Von Frieder W. Lichtenthaler\*, Eckehard Cuny und Sabine Weprek

Professor Friedrich Cramer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Umsetzung von Glycol-estern mit *N*-Brom- oder *N*-Iodsuccinimid (NBS bzw. NIS) in Gegenwart eines Alkohols führt hochstereoselektiv zu Alkoxyhalogeniden (**I**→**III**,  $\text{R}'=\text{H}$ ), die sich als Zwischenprodukte bei der

[\*] Prof. Dr. F. W. Lichtenthaler, Dr. E. Cuny, S. Weprek  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[\*\*] Zuckerenolone, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 19. Mitteilung: [5].