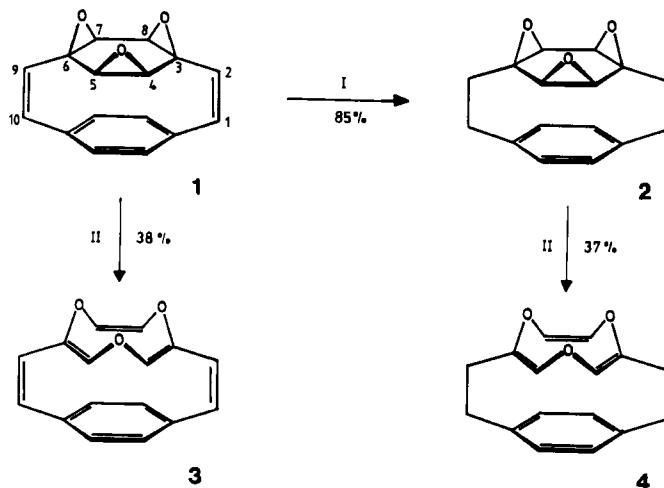


formation des Trioxid-Sechsringes in ${}^{13}\text{C}$) dessen kinetische Stabilität beeinflußt.

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^{11b}, 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: H_2/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^[5].

Bei $170\text{--}180^\circ\text{C}/10^{-3}$ 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_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pantan}$ 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 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^[1] 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

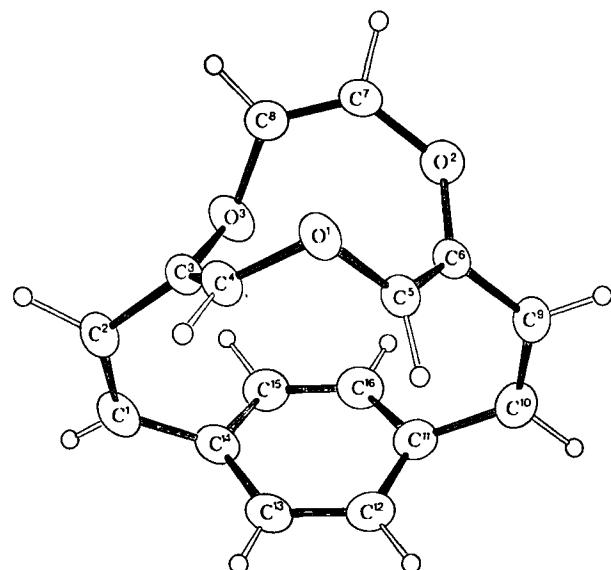


Fig. 2. ORTEP-Bild und Kristallstrukturparameter des phanverbrückten 1,4,7-Trioxonins 3 (monokline Kristalle, $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 716.2(1)$, $b = 2505.8(2)$, $c = 758.8(1)$ pm, $\beta = 114.18(1)^\circ$, $\rho_{\text{reng}} = 1.35$ g/cm 3 ; 2168 ausgewertete Reflexe, $\theta \leq 70^\circ$, $Cu_K\alpha$; $R = 5.0$, $R_w = 5.0\%$). C 1 C 2 : 133.3; C 2 C 3 : 149.3; C 3 C 4 : 132.6; C 5 C 6 : 132.7; C 7 C 8 : 130.7; C 6 C 9 : 147.2; C 8 C 10 : 133.7; C 10 C 11 : 149.1; C 11 C 12 : 138.4; C 11 C 16 : 139.1; C 12 C 13 : 138.5; C 13 C 14 : 138.0; C 14 C 15 : 139.1; C 15 C 16 : 137.5; C 9 O 1 : 139.6; C 5 O 1 : 139.1; C 6 O 2 : 136.8; C 7 O 2 : 137.0; C 3 O 3 : 138.0; C 8 O 3 : 139.0 pm.

im Kristall bevorzugte Konformation (siehe Fig. 2) ist wie beim 1,4,7-Trioxonin^[1b] nicht kronen-, sondern sattelförmig. Da die Konformationsänderung in allen Fällen^[6] 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
Annu. Chem. Suppl. 1983, 122-1227

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. Gölitz, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **116** (1983) 587.
 - [3] I. Erden, P. Gölitz, 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.

[6] WIA Verhandlungen über Vergütung von Erwachsenen-Gutachten

[Mo₂(NO)₂(S₂)₃(S₅)OH]³⁻, ein Komplex mit einem zweizähnigen verbrückenden S₅²⁻-Liganden in einem {S₅Mo₂(S₂)}-Heterocyclopus 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

So findet man in $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4(\text{S}_2)_6\text{O}]^{2-}$ ^[1a] und $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4(\text{S}_2)_5(\text{S}_3)]^{4-}$ ^[2b], für die nahezu gleiche Stöchiometrie gilt, vier verschiedenartig koordinierte S_2^{2-} -Liganden. Salze von 1 und 2 ließen sich unter wenig unterschiedlichen Bedingungen durch Reaktion von $\{\text{MoNO}\}^{3+}$ -Komplexen^[2] mit S_2^{2-} bzw. H_2S erhalten. Es ist uns jetzt gelungen, den neuen diamagnetischen Komplex $[\text{Mo}_2(\text{NO})_2(\text{S}_2)_3(\text{S}_5)\text{OH}]^{3-}$ 3 (Fig. 1a) in Kristallen der Salze $\text{K}_{1.5}(\text{NH}_4)_{1.5}[\text{Mo}_2(\text{NO})_2(\text{S}_2)_3(\text{S}_5)\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3a und $(\text{NH}_4)_3[\text{Mo}_2(\text{NO})_2(\text{S}_2)_3(\text{S}_5)\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3b zu isolieren und durch Elementaranalyse, ESCA-, UV/VIS-, IR-^[3] und Raman-Spektroskopie sowie magnetische Messungen und vollständige Röntgen-Strukturanalyse^[4] zu charakterisieren.

In dem Zweikernkomplex 3 fungieren je eines der Anionen OH^- , S_2^{2-} („dachförmig“ koordiniert) und S_3^{2-} als Brückenliganden. Ein Komplex mit einem verbrückenden S_5^{2-} -Liganden war bisher nicht bekannt. Die pentagonal-bipyramidal Koordination der Molybdänatome, die auch in 1 und 2 vorkommt, wird durch einen „side-on“ gebundenen 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 achtgliedrige heterocyclische Einheit $\{\text{S}_5\text{Mo}_2(\text{S}_2)\}$ die Gestalt des Cyclooctaschwefels hat (vgl. Fig. 1b); das achte

Ringatom (S') wird hierbei im Schwerpunkt der S_2^{2-} -Gruppe angenommen. (Mit dieser Art der Betrachtung von S_2^{2-} -Liganden ließe sich vielleicht eine Systematik der Strukturchemie von S_2^{2-} -Komplexen entwickeln!)

Die Bildung von 3 erscheint dadurch begünstigt, daß zum einen die pentagonal-bipyramidalen 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 S_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 S_2^{2-} zu S_3^{2-} durch Luftsauerstoff eine wesentliche Rolle spielt (vgl. Arbeitsvorschrift^[5]).

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

- [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. Bhattacharya, 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 ($\nu(\text{MoN})$; $\delta(\text{NO})$), 521 m ($\nu(\text{S}_2)$), 474 w/425 m ($\nu(\text{S}_3)$), 341/315 m ($\nu(\text{MoS})$) cm^{-1} .
- [4] 3b kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1114.8(4)$, $b = 1588.0(5)$, $c = 1206.7(4)$ pm, $\beta = 97.09(3)^\circ$, $Z = 4$; $R = 0.065$ für 2587 unabhängige Reflexe (Syntex P2₁; MoK_α). Die Einkristallstrukturanalyse am isostrukturellen 3a führt praktisch zur gleichen Struktur des Anions 3.
- [5] Arbeitsvorschrift: Ein Gemisch aus 2.5 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_2\text{O}_24 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2.1 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ und 15 g KSCN bzw. 15 g NH_4SCN (3a bzw. 3b) in 20 mL Wasser wird 1 h unter Rühren auf 80°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 H_2S (ca. 1.5 h) in eine Suspension von 9 g Schwefel in einer wäßrigen NH_3 -Lösung (200 mL 25proz. Lösung mit 300 mL H₂O verdünnt)] – und für 3a zusätzlich als Puffer 2 g KH_2PO_4 und 4 g Na_2HPO_4 – in einem 300 mL-Erlenmeyerkolben (bei allen Operationen mit Uhrglas bedeckt) 1 d auf 50–55°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 CS₂ 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 lanzenförmigen Kristallen 3b (an der Kontaktstelle Becherglas/Luft/Wasseroberfläche) Schwefel (infolge höheren NH_4^+ -Gehaltes der Lösung niedriger pH-Wert!) und das NH_4^+ -Salz von 2 [1b] am Boden ab. Ausbeute (mechanisch abgetrennt) 0.1 g.

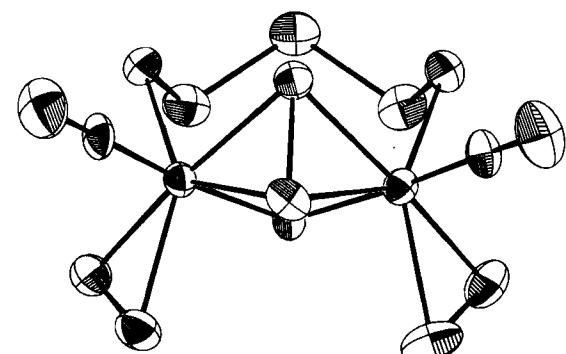
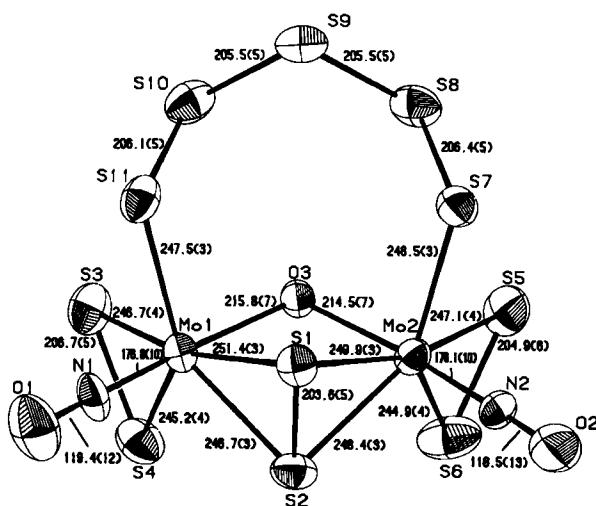


Fig. 1. Struktur des anionischen Komplexes 3 in Kristallen von 3b in zwei verschiedenen Projektionen. Ausgewählte Bindungswinkel: S—S—S 108.2, S—S—Mo 108.1, S—Mo—S' 111.6 (vgl. Text), Mo—S'—Mo 97.3, N—Mo—O3 173.4 (Mittelwerte), Mo—O—Mo 104.9(3)°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50504, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eine einfache und leistungsfähige Synthese acylierter Glycosylbromide aus Hydroxyglycal-estern**

Von Frieder W. Lichtenhaller*, Eckehard Cuny und Sabine Weprek

Professor Friedrich Cramer zum 60. Geburtstag gewidmet

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

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

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