

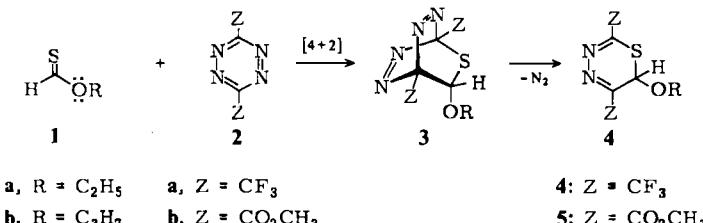
das nicht isolierbare, bicyclische Diels-Alder-Addukt **3**, dessen hohe Ringspannung die Stickstoffeliminierung via [4 + 2]-Cycloreversion<sup>[6]</sup> zur schnellen Folgereaktion werden läßt. Dabei werden in Ausbeuten zwischen 50 und 70% die chiralen, zitronengelben 6*H*-1,3,4-Thiadiazine **4** bzw. **5** als im Hochvakuum destillierbare Flüssigkeiten bzw. als kristalline Verbindungen erhalten<sup>[7]</sup>.

**Donorsubstituierte Thiocarbonylverbindungen als Heterodienophile bei [4 + 2]-Cycloadditionen mit inversem Elektronenbedarf\*\***

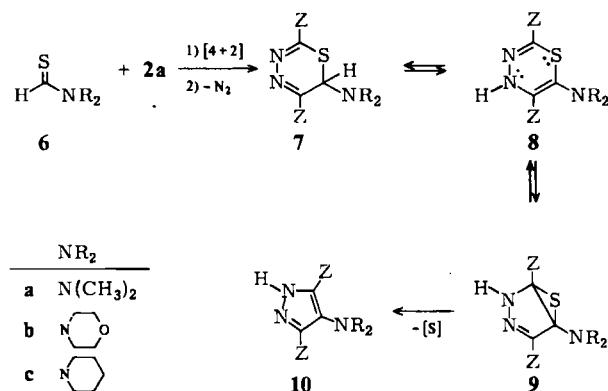
Von Gunther Seitz\*, Rolf Mohr, Wolfgang Overheu, Rudolf Allmann und Michael Nagel

Thiocarbonyl-Dienophile haben aufgrund ihrer ungewöhnlichen Reaktivität sowohl in bimolekularen<sup>[1–3]</sup> als auch in intramolekularen<sup>[2]</sup> [4 + 2]-Cycloadditionen in den letzten Jahren breites Interesse gefunden. Diese Synthese für substituierte Thiopyransysteme, die unter extrem milden Bedingungen abläuft, blieb jedoch im wesentlichen auf Umsetzungen von elektronenreichen Dienen mit acceptorsubstituierten Thiocarbonyl-Dienophilen beschränkt<sup>[1]</sup>.

Unsere Ergebnisse zeigen nun erstmals, daß Thiocarbonylverbindungen auch in einer Diels-Alder-Cycloaddition mit inversem Elektronenbedarf<sup>[4]</sup> als ausgezeichnete Heterodienophile fungieren, wenn sie durch Donorgruppen ausreichend aktiviert sind. Mit dem in den Tetrazinen **2** *s-cis*-fixierten, durch Trifluormethyl- oder Estergruppen extrem elektronenarmen Azinsystem reagieren sie glatt zu neuen 6*H*-1,3,4-Thiadiazinen **4**, **5**, **7** und **15**, die in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster mehr oder weniger leicht zu Pyrazolen und Schwefel fragmentieren können<sup>[5]</sup>.

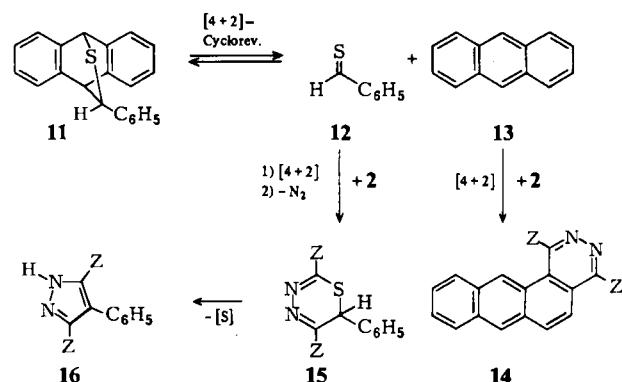


Im ersten Schritt der Reaktion z. B. von Thioameisen-säureestern **1** mit Tetrazinen **2** addiert sich die elektronenreiche Thiocarbonylfunktion in einer [4 + 2]-Cycloaddition an das acceptorsubstituierte Diazadiensystem. Es entsteht



Mit Thioformamiden **6** als Heterodienophilen isoliert man die mit pharmakologisch interessanten Pyrazolen strukturell ähnlichen 4-Aminopyrazole **10** als einzige Reaktionsprodukte<sup>[7]</sup>. Eine vorläufige Kristallstrukturanalyse<sup>[8]</sup> der aus **6a** und **2a** entstandenen Verbindung ist in Einklang mit Konstitution **10a**.

Als Zwischenstufen dürfen primär 6*H*-1,3,4-Thiadiazine vom Typ **7** im Gleichgewicht mit den energiereicheren 4*H*-Tautomeren **8** resultieren. Als cyclische 8*π*-Systeme wandeln sich diese unter Valenzisomerisierung in die Bicyclen **9** um; anschließende Schwefeleliminierung führt in etwa 20proz. Ausbeute zu den Pyrazolen **10**<sup>[9]</sup>.



Auch Thioaldehyde sind der „inversen“ [4 + 2]-Cycloaddition mit **2** zugänglich. Wie wir fanden, läßt sich der in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion aus dem Addukt **11**<sup>[2]</sup> erzeugte Thiobenzaldehyd **12** mit **2** abfangen. Analog der Reaktionsfolge **7** → **10** findet auch hier Ringkontraktion der 6*H*-1,3,4-Thiadiazine **15** zu den 4-Phenylpyrazolen **16** statt. Die Struktur von **16b** ließ sich durch unabhängige Synthese ([3 + 2]-Cycloaddition von Diazoessigsäuremethylester an Phenylpropionsäuremethylester) sichern<sup>[10]</sup>. Interessanterweise reagieren die Tetrazine **2** unter den für

[\*] Prof. Dr. G. Seitz, Apotheker R. Mohr, Dr. W. Overheu  
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität  
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg

Prof. Dr. R. Allmann, Dipl.-Min. M. Nagel  
Fachbereich Geowissenschaften der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

die [4+2]-Cycloreversion von 11 notwendigen, drastischen Bedingungen (Toluol, 100°C, 1 h) auch mit Anthracen 13 zu Naphthophthalazinen 14, so daß im Reaktionsgemisch insgesamt drei [4+2]-Cycloadditionen miteinander konkurrieren. Mit 2a als Edukt dominiert 16a (63%, Fp = 160°C; 14a: 4%, Fp = 210°C); mit 2b entsteht bevorzugt 14b (31%, Fp = 191°C; 16b: 11%, Fp = 151°C).

### Arbeitsvorschrift

Man löst je 5 mmol 2a,b und 1a,b in 30 mL wasserfreiem Toluol und erhitzt bis zum Verschwinden der roten Farbe von 2. Die Produkte 4 (gelbe Öle) werden im Hochvakuum destilliert; die kristallinen Produkte 5 werden durch Umkristallisation aus n-Hexan/Cyclohexan (1:1) gereinigt. Zur Gewinnung von 10a-c läßt man 2a mit 6a-c analog bei Raumtemperatur in CCl<sub>4</sub> reagieren; nach Schichtchromatographie an Silicagel (Laufmittel Benzol) wird aus n-Hexan umkristallisiert.

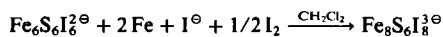
Eingegangen am 22. Mai,  
in veränderter Fassung am 24. September 1984 [Z 845]

- [1] Übersichten: S. M. Weinreb, R. R. Staib, *Tetrahedron* 38 (1982) 3087; H. Wollweber: *Diels-Alder-Reaktion*, Thieme, Stuttgart 1972.
- [2] J. E. Baldwin, R. C. G. Lopez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1029; *Tetrahedron* 39 (1983) 1487.
- [3] K. Hartke, T. Kissel, J. Quante, G. Henssen, *Angew. Chem.* 90 (1978) 1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 953; P. Beslin, P. Metzner, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4657; E. Vedejs, M. J. Arnott, J. M. Dolphin, J. Eustache, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 2601; C. M. Bladon, I. E. G. Ferguson, G. W. Kirby, A. W. Lochead, D. C. McDongall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 423; E. Vedejs, T. H. Eberlein, D. L. Varie, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1445; E. Vedejs, D. A. Perry, *ibid.* 105 (1983) 1683; E. Vedejs, D. A. Perry, K. N. Houk, N. G. Rondan, *ibid.* 105 (1983) 6999.
- [4] Übersichten: J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779; D. L. Boger, *Tetrahedron* 39 (1983) 2869; E. G. Kovalev, I. Ya. Postovskii, G. L. Rusinov, I. L. Shegal, *Khim. Geterosikl. Soedin.* 1981, 1462; inzwischen ist eine „inverse“ [4+2]-Cycloaddition von Adamantanthon an α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen bekannt geworden: T. Katada, S. Eguchi, T. Esaki, T. Sasaki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1984, 1869.
- [5] Übersicht: H. Beyer, *Z. Chem.* 9 (1969) 361; vgl. auch H. Beyer, H. Hönecke, L. Reichelt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 741 (1970) 45; J. Sandström, *Ark. Kem.* 8 (1955) 523; W. D. Pfeiffer, E. Bulka, *Synthesis* 1977, 485, zit. Lit.
- [6] Vgl. R. Huisgen, *Angew. Chem.* 80 (1968) 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 321.
- [7] Zum Beispiel 4b: Ausb. 71%, Kp = 40°C/0.2 Torr, UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 278 (lg ε = 3.4), MS (CI mit Isobutan): m/z 295 (M<sup>+</sup> + 1, 100%). - 5a: Ausb. 50%; Fp = 90°C, UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 296 nm (lg ε = 3.4); MS (CI mit Isobutan): m/z 261 (M<sup>+</sup> + 1, 100%). - 10a: Ausb. 17%, Fp = 98°C (n-Hexan); IR (KBr): ν = 3180 (NH), 1150 cm<sup>-1</sup> (CF<sub>3</sub>); MS: m/z 247 (M<sup>+</sup>, 36%), 246 (100%).
- [8] R. Allmann, M. Nagel, unveröffentlicht.
- [9] Vgl. R. R. Schmidt, H. Huth, *Tetrahedron Lett.* 1975, 33.
- [10] K. von Auwers, O. Ungemach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 66 (1933) 1205.

### Ein neuer Eisen-Schwefel-Cluster mit zentralem Fe<sub>8</sub>-Würfel: Synthese und Struktur von (Et<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>I<sub>8</sub> · 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>\*\*

Von Siegfried Pohl\* und Wolfgang Saak

In Zusammenhang mit der Synthese einer Reihe von Eisen-Schwefel-Clustern<sup>[1-5]</sup> wurden auch Modelle für den Aufbau des aktiven Zentrums des FeMo-Proteins der Nitrogenase<sup>[3,6]</sup> entwickelt. Ausgehend von (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>S<sub>6</sub>I<sub>6</sub><sup>[4]</sup> konnten wir nach



[\*] Priv.-Doz. Dr. S. Pohl, Dipl.-Chem. W. Saak  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

einen neuen Fe–S-Cluster synthetisieren, dessen Gerüst in Hinblick auf diese Modelle interessiert.

Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>I<sub>8</sub><sup>3-</sup> wurde als Salz (Et<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>I<sub>8</sub> · 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1 isoliert, das in Form schwarzer Oktaeder kristallisiert. Nach einer Röntgen-Strukturanalyse liegen in 1 diskrete Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>I<sub>8</sub><sup>3-</sup>-Clusteranionen vor (Abb. 1), die bei kristallographischer C<sub>2h</sub>-Symmetrie annähernd O<sub>h</sub>-Symmetrie aufweisen. Die acht Eisenatome bilden mit Winkeln von 90.0° und Fe–Fe-Abständen von 270.4(8)–273.3(9) pm einen nahezu idealen Würfel. Mit den über den Würfelflächen μ<sub>4</sub>-gebundenen sechs Schwefelatomen (Fe–S-Abstände: 230.9(9)–233.2(10) pm) ergibt sich damit ein fast reguläres Dodekaeder mit zwölf Vierecksflächen. Für die Eisenatome resultiert daraus unter Berücksichtigung der terminalen Iodatome eine nur schwach verzerrt tetraedrische Umgebung mit Winkeln zwischen 107.5(5) und 112.6(3)°. Die formale Oxidationsstufe beträgt für alle Eisenatome +2.125. Wir nehmen an, daß sich bei Modifizierung der Synthesebedingungen der entsprechende vierfach negativ geladene Cluster, in dem die Eisenatome ausschließlich zweiwertig wären, ebenfalls herstellen ließe; ein analoger Thiolat-substituierter Co-Cluster wurde bereits beschrieben<sup>[6]</sup>.

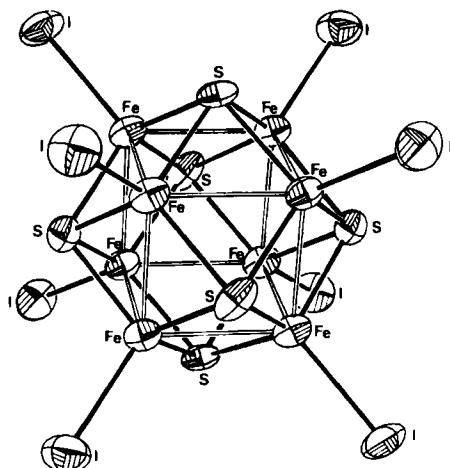


Abb. 1. Struktur des Anions Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>I<sub>8</sub><sup>3-</sup> im Kristall von 1; Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Strukturdaten: C<sub>2h</sub>, a = 1707.3(4), b = 2269.4(7), c = 1206.1(2) pm, β = 135.22(2)°, Z = 2; 1612 symmetriuneabhängige Reflexe, davon 947 beobachtet ( $I > 1.96\sigma(I)$ );  $R_w = 0.072$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51081, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Nach unseren Untersuchungen im Redoxsystem Fe/I<sub>2</sub>/S/I<sup>3-</sup>, die bisher zur Synthese der Clusteranionen Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>I<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>I<sub>4</sub><sup>2-</sup><sup>[7]</sup>, Fe<sub>6</sub>S<sub>6</sub>I<sub>6</sub><sup>2-</sup><sup>[4]</sup> und nunmehr auch Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>I<sub>8</sub><sup>3-</sup> führten, ist für die Bildung eines Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>-Clusters mit ausschließlich μ<sub>4</sub>-gebundenem Schwefel Ligandenmangel für die Eisenatome Voraussetzung. So konnten wir 1 bisher lediglich aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> isolieren, einem Lösungsmittel, das gegenüber Fe nicht als koordinierendes Teilchen fungiert. In Einklang mit dieser Vorstellung wird überschüssiger Schwefel durch Eisen im Komplex reduziert, d. h. als Ligand verfügbar gemacht, mit der Folge, daß der Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>-Cluster zu Produkten wie Fe<sub>6</sub>S<sub>6</sub>I<sub>6</sub><sup>2-</sup> oder Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>I<sub>4</sub><sup>2-</sup> umgewandelt wird, die μ<sub>3</sub>-gebundenen Schwefel enthalten.

Ersetzt man im Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>-Cluster ein Eisenatom durch Molybdän, ergibt sich ein Atomverhältnis, das dem im